# Die Naturwissenschaften

Wochenschrift für die Fortschritte der reinen und der angewandten Naturwissenschaft

herausgegeben von

**ARNOLD BERLINER**

Unter besonderer Mitwirkung von **H. BRAUS** in Würzburg

Verlag von Julius Springer in Berlin W 9.

**Heft 27.** (Seite 533—624.) **6. Juli 1923.** **Elfter Jahrgang**


# DIE ERSTEN ZEHN JAHRE DER THEORIE VON NIELS BOHR ÜBER DEN BAU DER ATOME

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN W9

Soeben erschien:

# Konstanten der Atomphysik

Herausgegeben von

**Dr. Walther A. Roth**
Professor an der Technischen Hochschule in Braunschweig

und

**Dr. Karl Scheel**
Professor an der Phys.-Techn. Reichsanstalt in Charlottenburg

Unter besonderer Mitwirkung von

**Dr. E. Regener**
Professor an der Technischen Hochschule in Stuttgart

(VI, 114 Seiten) Gebunden GZ. 8; Fürs Ausland: Schw. Fr. 10.—

Sonderdruck aus der fünften Auflage:

**Landolt - Börnstein - Roth - Scheel,**
**Physikalisch-chemische Tabellen**

*Die Grundzahl (G. Z.) entspricht dem ungefähren Vorkriegspreis und ergibt, mit dem jeweiligen Entwertungsfaktor (Umrechnungsschlüssel) vervielfacht, den Verkaufspreis. Über den zurzeit geltenden Umrechnungsschlüssel geben alle Buchhandlungen sowie der Verlag bereitwilligst Auskunft.*

Niels Bohr

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Elfter Jahrgang. 6. Juli 1923. Heft 27.

# DIE ERSTEN ZEHN JAHRE DER THEORIE VON NIELS BOHR ÜBER DEN BAU DER ATOME

# Inhalt:


Seite

Die Bohrsche Atomtheorie. *Von Max Planck, Berlin* . . . . . 535

Quantentheorie und Störungsrechnung. *Von Max Born, Göttingen* . . . . . 537

Adiabatische Transformationen in der Quantentheorie und ihre Behandlung durch Niels Bohr. *Von P. Ehrenfest, Leiden* . . . . . 543

Das Korrespondenzprinzip und der Schalenbau des Atoms. *Von H. A. Kramers, Kopenhagen* . . . . . 550

Fluoreszenz von Gasen. *Von J. Franck, Göttingen, und P. Pringsheim, Berlin* . . . . 559

Bohrsche Theorie und Elektronenstoß. *Von G. Hertz, Eindhoven* . . . . . 564

Röntgenspektren und Bohrsche Atomtheorie. *Von D. Coster, Kopenhagen* . . . . . 567

Bandenspektren und Molekülmodelle. *Von A. Kratzer, Münster i. W.* . . . . . 577

Absorption, Zerstreuung und Dispersion in der Bohrschen Atomtheorie. *Von R. Ladenburg und F. Reiche, Breslau* . . . . . 584

Die Beziehungen der Bohrschen Atomtheorie zur Deutung chemischer Vorgänge. *Von W. Kossel, Kiel* . . . . . 598

Bohrsche Theorie und Radioaktivität. *Von G. v. Hevesy, Kopenhagen* . . . . . 604

* * *

Über den Bau der Atome. *Von N. Bohr, Kopenhagen* . . . . . 606

(Vortrag, gehalten in Stockholm, den 11. Dezember 1922, anläßlich der Entgegennahme des Nobelpreises für Physik für das Jahr 1922. Ins Deutsche übersetzt von W. Pauli jr.)


*Anmerkung der Schriftleitung. Das vorliegende Heft lag bereits abgeschlossen vor, als die Nobelpreisrede von Niels Bohr in die Hände der Schriftleitung gelangte. Die Veröffentlichung an dieser Stelle im Zusammenhange mit den voranstehenden Arbeiten entspringt dem Wunsche der Schriftleitung, dem zweifellos grossen Interesse der Leser dafür gerecht zu werden.*

# Die Bohrsche Atomtheorie.

*Von Max Planck, Berlin.*

Im Laufe des Juli werden es zehn Jahre, daß in den Heften des Phil. Mag. unter dem Titel „Über die Konstitution der Atome und Moleküle" eine Reihe von Aufsätzen ihren Anfang nahm, in denen der Dr. phil. *N. Bohr* in Kopenhagen eine neue, an das Rutherfordsche Atommodell anknüpfende Theorie der elementaren Vorgänge in den Atomen entwickelte — eine Theorie, deren großartige Erfolge zu der Kühnheit ihrer Annahmen und zu der Vollständigkeit ihres Bruches mit lange eingebürgerten, wohl begründeten und mannigfach bewährten Anschauungen in einem Gegensatz stehen, der in der Geschichte der exakten Wissenschaften kaum seinesgleichen hat. Wohl mag es daher heute angezeigt erscheinen, dieses eigenartigen Merksteins in der Entwicklung der theoretischen Physik mit einigen Worten zu gedenken.

Zunächst muß es jedem Unbefangenen kaum begreiflich vorkommen, wie es überhaupt möglich war, daß ein derartiger Frontalangriff auf die so sicher fundierte, so sorgfältig abgerundete und vielseitig erprobte klassische Theorie, wie sie zuletzt durch die Forschungen eines *Helmholtz, Lord Kelvin, Boltzmann, Lorentz* ihr scheinbar endgültiges Gepräge erhalten hatte, so rasch gelingen konnte, und es mag im Zusammenhang damit wohl sogar ein Zweifel sich regen, ob angesichts solcher Vorkommnisse die Physik überhaupt noch den Anspruch erheben darf, als die bestbegründete unter den Naturwissenschaften zu gelten. Solchen Erwägungen ist zunächst nichts weiter entgegenzuhalten als der Hinweis auf die verblüffenden Erfolge, welche die Bohrsche Theorie gleich zu Anfang aufzuweisen hatte, und die sich im Laufe ihrer weiteren Entwicklung durch die Arbeiten ihres Urhebers und seiner Mitarbeiter in auffälliger Weise vermehrt haben. Es sei hier nur auf den einen wichtigen Umstand hingewiesen, der von Kritikern manchmal übersehen zu werden scheint, daß die Bohrsche Theorie, auch in ihren speziellsten Anwendungen, keiner einzigen neuen Konstanten bedarf, daß sie vielmehr vollkommen ausreicht mit den Elementarquanten der Masse, der elektrischen Ladung und der Wirkungsgröße, und daß sie allein mit diesen Größen und mit der natürlichen Reihe der ganzen Zahlen nicht nur das jahrzehntelang jeder theoretischen Erklärung unzugängliche Labyrinth der spektroskopischen Erscheinungen erschlossen, sondern auch darüber hinaus auf allen anderen Gebieten der Atomistik neue Zusammenhänge aufgedeckt, ja schließlich sogar die Grenze zwischen Physik und Chemie prinzipiell vollkommen beseitigt hat. Fürwahr: wenn es die vornehmste Aufgabe der Theorie ist, die Anschauungen den Tatsachen anzupassen und nicht umgekehrt, so kann der Physiker über seine Stellungnahme zur Bohrschen Theorie nicht im Zweifel sein.

Freilich ist es nicht damit getan, daß man nun einfach alles Bisherige fortwirft und mit fliegenden Fahnen in das Lager des neuen Propheten übergeht. Das wäre noch weit schlimmer als die grundsätzliche Opposition, das starre Festhalten am Überlieferten. Denn eine solche Auffassung würde einen inneren Widerspruch in sich bergen, sie würde mit der altbewährten klassischen Theorie zugleich die Basis verleugnen, auf der auch die Bohrsche Theorie sich aufbaut. Vielmehr ersteht dem gewissenhaften Theoretiker jetzt die ebenso dringende wie schwierige Aufgabe, aus dem System der klassischen Theorie diejenigen Bestandteile abzutrennen und auszumerzen, welche für die neue Theorie unbrauchbar und unannehmbar sind, die übrigen Bestandteile aber mit den neu hinzuzunehmenden Hypothesen zu vereinigen und diese Gemeinschaft in ihren weiteren Konsequenzen auszubilden. Dabei hat sich schon jetzt gezeigt, daß die Anzahl der logisch voneinander unabhängigen Axiome, aus denen die klassische Theorie zusammengesetzt ist, sehr viel größer ist als man ursprünglich wohl vermutete, da man diese Theorie gewissermaßen als aus einem einzigen Guß gebildet ansah. Daß dem nicht so ist, werden wir mit der Zeit immer besser verstehen lernen, wir werden manchen scheinbar selbstverständlichen Satz der klassischen Theorie, wie z. B. den, daß einer emittierten periodischen Welle stets ein Schwingungsvorgang mit der nämlichen Periode im Emissionszentrum entspricht, als unwesentlich und entbehrlich erkennen, ebenso wie wir durch die Einsteinsche Relativitätstheorie daran gewöhnt worden sind, daß dem scheinbar elementaren Begriff der Gleichzeitigkeit für zwei an verschiedenen Orten stattfindende Ereignisse gar keine objektive Bedeutung zukommt.

Zur Durchführung eines solchen der bisherigen klassischen Theorie aufzuerlegenden Läuterungsprozesses bedarf es allerdings nicht nur der logischen, sondern vor allem der induktiven Forschung, und diese erfordert neben einer ausgesprochenen Begabung für die Kunst der Synthese in erster Linie den Sinn für die Wirklichkeit, wie wir ihn bei *N. Bohr* so besonders ausgeprägt finden. Denn allein aus diesem Wirklichkeitssinn, aus dem Respekt vor den Tatsachen konnte er ohne Zweifel den Mut schöpfen, dessen es bedurfte, um einem scheinbar vollkommenen und

für alle Zeiten gefestigten Gedankensystem ein neues von unerhörter Kühnheit entgegenzustellen und mit feinem wissenschaftlichen Taktgefühl für die Natur der Fäden, welche die Teile des alten Systems miteinander verknüpften, einige derselben zu zerreißen, um dafür andere desto fester spannen zu können.

Von einer einigermaßen befriedigenden Lösung der durch die Einführung der Quantentheorie in die Atomistik aufgeworfenen Probleme kann allerdings gegenwärtig noch lange nicht die Rede sein. Ja nicht einmal die Frage nach den Grenzen des Gültigkeitsbereichs der klassischen Theorie läßt sich heute endgültig beantworten, vielmehr bestehen hierüber zurzeit noch erhebliche Meinungsverschiedenheiten. So gibt es namhafte Physiker, welche den Prinzipien der klassischen Theorie im Grunde nur eine statistische Bedeutung zuerkennen wollen, ähnlich etwa wie bei einer periodischen Schallwelle die einfachen Gesetze der aufeinander folgenden Verdichtungen und Verdünnungen eines kontinuierlichen elastischen Mediums nur vorgetäuscht werden durch die statistischen Gesetzmäßigkeiten in den feinen unregelmäßigen Bewegungen der einzelnen unveränderlichen Moleküle. Eine solche Auffassung scheint mir jedoch weit über das Ziel hinauszuschießen, schon deshalb, weil sie mit der Preisgabe der klassischen Dynamik zugleich auch einer jeden rationellen Statistik die Grundlage entzieht. Aber auch direkter genügt ein Hinweis auf die von der Bohrschen Theorie postulierten Keplerbewegungen der Elektronen in einem einzelnen Atom von kleiner Ordnungszahl, bei denen doch von Statistik keine Rede ist, um erkennen zu lassen, daß selbst bei diesen allerfeinsten Vorgängen ohne die Grundgleichungen der klassischen Dynamik nicht auszukommen ist.

Besser wird den Verhältnissen eine Auffassung gerecht, welche, ausgehend von den bei der Wärmestrahlung festgestellten Gesetzmäßigkeiten, das Verhältnis der klassischen Theorie zur Quantentheorie in der Weise formuliert, daß für langsamere Vorgänge (längere Wellen) und größere Energien (höhere Temperaturen) die beiden Theorien asymptotisch ineinander übergehen. Diese Auffassung trifft jedenfalls insofern das Richtige, als sie die Bedingung, daß die Größe des Wirkungsquantums unendlich klein gesetzt werden kann, in Zusammenhang bringt mit dem Umstand, daß für hinreichend große Quantenzahlen die Differenz zweier aufeinander folgender Zahlen klein wird gegen die Zahlen selbst, und sie hat auch bei der Aufstellung des überaus fruchtbaren Korrespondenzprinzips eine entscheidende Rolle gespielt; aber sie darf, wie auch *Bohr* selber hervorhebt, nicht zu der Auffassung verleiten, als ob für hohe Quantenzahlen die Quantentheorie mit der klassischen Theorie vollkommen verschmilzt. Das ist so wenig der Fall, als jemals eine diskrete Mannigfaltigkeit durch noch so enge Annäherung ihrer Elemente in eine stetige Mannigfaltigkeit übergeführt werden kann. Nur in angenähertem, statistischem Sinne ist also diese Verschmelzung zu verstehen. In der Tat ist die von einem einzelnen Atom emittierte Strahlung nach der Bohrschen Theorie stets streng monochromatisch, nach der klassischen Theorie dagegen im allgemeinen mit Obertönen behaftet, die von der Schwingungsform der Elektronen im Atom abhängen. Oder, um ein anderes Beispiel zu gebrauchen: nach der Quantentheorie enthalten die Einsteinschen Schwankungen der Wärmestrahlung außer dem durch die gewöhnliche Interferenz benachbarter Strahlen bedingten Glied noch ein der klassischen Theorie durchaus fremdes, dem Wirkungsquantum proportionales Glied, welches auch bei den höchsten Temperaturen nicht vollkommen verschwindet. Daraus den Schluß zu ziehen, daß für die Ausbreitung der Energiestrahlung im freien Raum die Gesetze der klassischen Theorie nicht mehr gelten, erscheint mir allerdings heute zum mindesten noch verfrüht.

Eine dritte Auffassung des Verhältnisses der klassischen Theorie zur Bohrschen Atomistik, welche noch tiefer in die Natur des Problems hineinführt, gründet sich auf den Satz, daß bei einfach oder mehrfach periodischen Systemen die Differentialgleichungen der klassischen Dynamik für die sogenannten stationären, strahlungslosen Zustände ihre Gültigkeit vollkommen behalten, wofern man eben von der Strahlung absieht, daß aber die in den Integralen dieser Gleichungen auftretenden Konstanten nicht beliebige, sondern nur gewisse bestimmte durch ganze Quantenzahlen charakterisierte Werte besitzen können, deren Anzahl sich übrigens nicht nach der Anzahl der Freiheitsgrade, sondern nach der Zahl der Schwingungsperioden, dem sogenannten Periodizitätsgrad, richtet. Obwohl diese Auffassung bei der Anwendung der Theorie auf eine ganze Reihe von Erscheinungen bereits gute Früchte getragen hat, scheint sie sich doch nicht ohne weiteres auf verwickeltere Elektronensysteme, wie sie die Atome von höheren Ordnungszahlen darbieten, übertragen zu lassen — nach *H. A. Kramers* besitzt sie schon bei den zwei Elektronen des Heliumatoms keine genaue Gültigkeit mehr — und sie versagt gänzlich bei der Frage nach den Wechselwirkungen verschiedener Atomsysteme. Hier wird sich voraussichtlich ein tiefer Eingriff in das Gedankensystem der klassischen Theorie als notwendig erweisen, dessen charakteristische Merkmale einstweilen noch ziemlich im Dunkeln liegen.

Den schwierigsten Punkt des Problems bildet aber wohl die Frage nach den Einzelheiten des Vorgangs der Strahlungsemission und Absorption. Die Bohrsche Theorie spricht von einem Übergang eines Atomsystems aus einem stationären Zustand in einen anderen stationären Zustand, und sie lehrt die Frequenz der emittierten Strah-

lung aus der Energiedifferenz der beiden Zustände berechnen, aber sie gibt weder auf die Frage nach der Zeitdauer des Übergangs noch auf die nach der Anzahl der emittierten Wellen eine Antwort. Daß bei dem Übergang von einem Sprung im mathematischen Sinne nicht die Rede sein kann, geht schon aus der Erwägung hervor, daß die emittierte Strahlung monochromatisch ist und jedenfalls soviel kohärente Wellenlängen umfaßt, daß sie noch bei einem Gangunterschied von etwa einer Million Wellenlängen mit sich selber interferenzfähig bleibt. Das macht z. B. bei der $H_\alpha$-Linie eine Strecke von der Größenordnung 1 m aus. Es ist kaum denkbar, daß eine diese Strecke bedeckende Energiemenge gänzlich zeitlos entstehen sollte, falls man überhaupt an der Gültigkeit des Energieprinzips festhält. Vielmehr wird man die Zeitdauer des Emissionsaktes, die sogenannte Abklingungszeit des emittierenden Atoms, von der Größenordnung derjenigen Zeit annehmen, welche die Strahlung gebraucht, um die berechnete Wegstrecke zurückzulegen, also im vorliegenden Beispiel etwa $10^{-9}$ Sekunden. Weiter erhebt sich dann aber sogleich auch die Frage nach dem Verhältnis dieser Abklingungszeit zu der sogenannten Verweilzeit, d. h. zu derjenigen Zeit, welche das durch irgendeinen äußeren Anstoß in eine höhere Quantenbahn gehobene Atom in seinem angeregten Zustand verbleibt. Dieselbe ist sicherlich nicht so bedeutend, daß man ihr gegenüber die Abklingungszeit ganz vernachlässigen kann, wenn man auch wohl nicht so weit zu gehen braucht wie *G. Mie*, welcher den Abklingungsakt sofort nach erfolgter Anregung ohne jede Verweilzeit beginnen zu lassen geneigt ist. Hoffentlich werden die von *W. Wien* begonnenen experimentellen Untersuchungen über diese Verhältnisse etwas mehr Licht verbreiten.

Jedenfalls drängt sich aber unvermeidlich die Schlußfolgerung auf, daß in einem Haufen leuchtender Atome, z. B. in einem Kanalstrahlbündel, zu irgendeinem beliebig herausgegriffenen Zeitpunkt die Anzahl derjenigen Atome, die gerade im Abklingen begriffen sind, in einem endlichen, nicht zu vernachlässigenden Größenverhältnis steht zu der Anzahl der angeregten, in einem höheren Quantenzustand verweilenden Atome. Daher sind die stationären, quantenmäßig ausgezeichneten Zustände durchaus nicht die einzig möglichen, sondern die dazwischen liegenden Zustände finden sich jederzeit ebenfalls in merklicher Anzahl verwirklicht. Von diesem Gedanken ausgehend habe ich schon seit längerer Zeit die Folgerungen einer modifizierten Fassung der Quantentheorie untersucht, nach welcher, im geraden Gegensatz zu meiner ursprünglichen Annahme, die durch ganze Quantenzahlen ausgezeichneten Zustände gar nicht wirklich in endlicher Menge vorkommen, sondern nur ideale Grenzen bilden zwischen den verschiedenen Gebieten des allenthalben von den Atomen erfüllten Phasenraumes. Diese zweite Fassung der Quantentheorie kann aber heute, wenigstens in ihrer extremen Form, als endgültig widerlegt gelten, namentlich seitdem durch die Messungen von *W. Gerlach* und *O. Stern*, wenigstens für einen speziellen Fall der räumlichen Richtungsquantelung, direkt gezeigt worden ist, daß Zustände, die nicht quantenmäßig ausgezeichnet sind, auch tatsächlich nicht vorkommen. Immerhin wird es bei einer vollständigen Behandlung des statistischen Gleichgewichts einer großen Menge von Atomen sich als notwendig erweisen, nicht nur den quantenmäßig ausgezeichneten, sondern auch den dazwischen liegenden Zuständen durch Berücksichtigung der Häufigkeit ihres Vorkommens entsprechend Rechnung zu tragen. —

Im Vorstehenden habe ich einige der prinzipiellen Schwierigkeiten darzulegen versucht, denen sich die Bohrsche Atomtheorie zurzeit noch gegenübergestellt sieht. An ihrer Überwindung arbeitet gegenwärtig eine stetig wachsende Zahl von frischen wagemutigen Kräften, unter ihnen in erster Reihe *Bohr* selber. Dabei wissen es ihm die deutschen Physiker besonderen Dank, daß er einen großen Teil seiner Arbeiten in deutschen Zeitschriften veröffentlicht hat. Das ist für ein verständnisvolles Studium derselben von um so größerer Bedeutung, als unser Autor, offenbar in dem Bestreben, das Viele, was er zu sagen hat, in einen möglichst knappen Rahmen und dennoch in eine möglichst einwandfreie Form zu zwängen, einen keineswegs leichten Stil schreibt. Möge ihm seine jetzige Schaffensfreudigkeit noch auf viele Jahre hinaus erhalten bleiben.

---

## Quantentheorie und Störungsrechnung.

*Von Max Born, Göttingen.*

Eine der merkwürdigsten und anziehendsten Ergebnisse der Bohrschen Atomtheorie ist die Vorstellung, daß die Atome Planetensysteme im Kleinen sind. Der Gedanke, daß sich die Gesetze des Makrokosmos in der kleinen, irdischen Welt widerspiegeln, übt offenbar einen großen Zauber auf das menschliche Gemüt aus; bildet er doch eine Wurzel jenes Aberglaubens (der so alt ist wie die Geschichte des Geistes), daß die Schicksale der Menschen aus den Sternen gelesen werden können. Die astrologische Mystik ist aus der Wissenschaft verschwunden; geblieben aber ist das Streben nach der Erkenntnis der Einheit des Weltgesetzes. Und diesem Streben ward un-

erwartet Befriedigung, als das Studium der atomaren Welt Formen wiederfand, die einst die Astronomie am Himmel entdeckt hatte.

Gleich der erste große Erfolg *Bohrs* beruhte auf einer Anwendung der Keplerschen Gesetze der Planetenbewegung auf das Wasserstoffatom, das aus einem Kern mit einem um ihn kreisenden Elektron besteht. Das Neue, was hinzukam, war die Anwendung der Quantentheorie, die aus der kontinuierlichen Mannigfaltigkeit der astronomischen Bahnen gewisse „stationäre" heraushebt.

Damit schien der Weg gewiesen, auf dem eine Theorie der Atome von höherer Ordnungszahl gewonnen werden kann. Bei diesen kreisen mehrere Elektronen um einen mehrfach geladenen Kern; es handelt sich also um das Mehrkörperproblem der Astronomie, mit dem einzigen Unterschiede, daß die einzelnen Elektronen sich nicht anziehen, wie die Planeten, sondern abstoßen. Man konnte also daran denken, daß dieselben mathematischen Methoden, die in der Astronomie angewandt werden, auch hier zum Ziele führen müßten. Diese Methoden werden seit alters her unter dem Namen „Störungstheorie" zusammengefaßt, indem man die Wechselwirkungen der Planeten als kleine Störungen der vom Zentralkörper erzeugten Bewegung ansieht. Wenn es gelänge, durch Anwendung der Störungsrechnung den Aufbau der Atome zu verstehen, so wäre die Ähnlichkeit der kosmischen und der atomaren Vorgänge in erstaunlichem Grade erwiesen und würde Zeugnis ablegen von der Einheit des Weltgeschehens und der Weltgesetze.

Im folgenden soll dargelegt werden, zu welchen Ergebnissen die Versuche zur Durchführung dieses Programms geführt haben.

Da die Anzahl der Elektronen von Element zu Element um eine Einheit steigt, so handelt es sich sehr bald um zahlreiche Planeten; bedenkt man nun, welche Schwierigkeiten bereits das Dreikörperproblem der Astronomie bietet, so ist es klar, daß man der Frage des Atombaus beim heutigen Stande der Mathematik hoffnungslos gegenüberstehen würde, wenn nicht irgendwelche Gesichtspunkte zur Vereinfachung vorlägen. Denn auch die quantitativen Verhältnisse sind bei den atomistischen Systemen nicht einfacher, sondern wesentlich ungünstiger als im Sonnensystem. In diesem überwiegt die Anziehung des Zentralkörpers die Wechselwirkungen der Planeten in hohem Grade, weil die Masse der Sonne sehr viel größer ist als die der Planeten. Bei den Atomen aber ist die gegenseitige Abstoßung der Elektronen von derselben Größenordnung wie die Anziehung des Kernes, besonders bei den Atomen niederer Ordnungszahl $Z$; denn hier werden die Kräfte durch die Ladung bestimmt, die für alle Elektronen gleich $-e$, für den Kern $Ze$ beträgt.

Ein Prinzip der Vereinfachung liegt nun in der Forderung, daß die Atome wohl definierte, symmetrische und äußerst stabile Gebilde sein müssen, weil sie gegenüber äußeren Einwirkungen widerstandsfähig sind und sich immer gleich bleiben. Ein Gasatom übersteht ja unzählige Zusammenstöße, ohne sich zu ändern. Man wird ein solches Verhalten nur von besonders einfachen, symmetrischen Konfigurationen erwarten dürfen, bei denen die Wechselwirkungen der Elektronen möglichst regelmäßig und geordnet sind. Daher hat man zuerst solche Anordnungen gesucht. *Bohr* entwarf in seinen ersten Arbeiten ein Schema der Atome, bei denen die Elektronen in „Ringen" angeordnet sind (Fig. 1); jeder solche „Ring" ist ein Polygon, in dessen Eckpunkten Elektronen sitzen und das sich mit konstanter Winkelgeschwindigkeit in seiner Ebene dreht. Es ist klar, daß ein solcher Ring für sich völlig störungsfrei rotieren kann; es bleiben also nur die wechselseitigen Störungen der einzelnen Ringe übrig. Die Theorie dieser Störungen hat eine Zeitlang bei der Deutung der Röntgenspektren eine große Rolle gespielt.

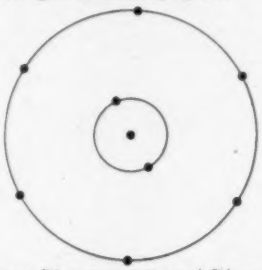


Fig. 1. *Ebenes Ringatom* mit zwei Ringen, der innere mit 2, der äußere mit 6 Elektronen.

Die wichtigste Eigenschaft der Röntgenemissionslinien ist nämlich die, welche durch das Moseleysche Gesetz formuliert wird; danach ist die Quadratwurzel aus der Frequenz $\nu$ einer bestimmten Linie (etwa $K_\alpha$) eine nahezu lineare Funktion der Ordnungszahl $Z$ der Atome. Es sind aber Abweichungen von diesem Gesetz vorhanden, die selbst wieder gesetzmäßig von der Ordnungszahl abhängen. Während nun ohne weiteres aus der Vereinigung von Keplerschen Gesetzen und Quantenregeln die ungefähr lineare Beziehung zwischen $\sqrt{\nu}$ und $Z$ zu verstehen ist, muß der feinere Gang dieser Funktion von den Wechselwirkungen der Elektronen abhängen. *Debye, Sommerfeld, Kroo*[1]) u. a. haben diese Störungen für die oben geschilderten Ringatome berechnet und konnten den Gang der Funktion $\nu$ von $Z$ darstellen; doch ergaben sich dabei Besetzungszahlen für die innersten Ringe, die den Forderungen der Systematik der chemischen Erfahrungen widersprachen (z. B. eine Besetzung des innersten Ringes, des $K$-Ringes, im Normalzustand mit 3 Elektronen, statt 2). Eine andere Schwierigkeit schienen die Ringatome der

[1]) *P. Debye*, Phys. Zeitschr. *18*, 276, 1917; *A. Sommerfeld*, Ann. d. Phys. *51*, 1, 125, 1916; *J. Kroo*, Phys. Zeitschr. *19*, 307, 1918.

Erklärung der sogenannten relativistischen Dubletts zu bieten, die *Sommerfeld* entdeckt hat. Dieser hatte nämlich zeigen können, daß bei Berücksichtigung der Veränderlichkeit der Elektronenmasse, wie sie durch das Einsteinsche Relativitätsprinzip gefordert wird, die Feinstruktur der Wasserstofflinien (und der Linien des positiven Heliumions) erklärt werden kann; wir können auf diese Überlegungen nicht genauer eingehen und bemerken nur soviel, daß die verschiedenen stationären Zustände, die den Linien der Feinstruktur entsprechen, Ellipsen mit derselben großen Achse, aber verschiedener Exzentrizität sind. *Sommerfeld* fand nun, daß sich gewisse, zusammengehörige Liniengruppen der Röntgenspektren als Feinstruktur auffassen und durch dieselben relativistischen Formeln darstellen lassen, wie die Linien des Wasserstoff-

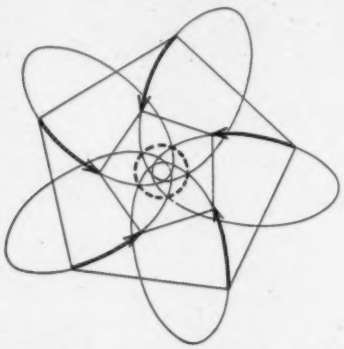


Fig. 2. *Ellipsenverein* der *L*-Schale, die mit 5 zweiquantigen Elektronen besetzt gedacht ist. Die gleichzeitigen Stellungen der Elektronen sind für zwei Zeitmomente als Ecken regulärer Fünfecke eingetragen und die in der Zwischenzeit durchlaufenen Ellipsenbögen durch dicke Pfeile hervorgehoben. Die einquantige *K*-Schale ist als punktierter Kreis im richtigen Größenverhältnis eingezeichnet; man sieht, daß die Ellipsen in diesen Kreis eindringen.

spektrums; insbesondere konnte er so die Abhängigkeit der sogenannten *L*-Dubletts von der Ordnungszahl *Z* durch das ganze periodische System gut darstellen. Die beiden Terme dieses Dubletts müssen also einer Kreis- und einer Ellipsenbahn entsprechen; aber für elliptische Bahnen scheint zunächst im Innern der Ringatome kein Platz zu sein. *Sommerfeld* glaubte diese Schwierigkeit überwinden zu können, indem er zeigte, daß es einen störungsfreien Bewegungstypus gibt, bei dem eine Anzahl Elektronen stets in den Ecken eines Polygons bleiben und dabei kongruente Keplerellipsen durchlaufen; er nannte diese Bewegung „Ellipsenverein" (Fig. 2). Aber bald zeigte es sich, daß dieser Ausweg nicht gangbar ist; denn die Ellipsen des zweiten Elektronenringes, des *L*-Ringes, kommen, wie eine einfache Rechnung zeigt, dem Kern näher als der (kreisförmige) *K*-Ring, müßten also von diesem so starke Störungen erfahren, daß die empirisch exakt bestätigte Gültigkeit der Formel für das relativistische *L*-Dublett unverständlich wird. Diese Schwierigkeit ist auch heute noch keineswegs aufgeklärt; jedenfalls hat sie zusammen mit anderen Gründen dazu geführt, daß man die Ringatome verlassen hat. Während nun die Frage des Aufbaus der höheren Atome ins Stocken kam, wurde die Anwendung der astronomischen Störungsmethoden auf die Atomprobleme durch eine andere Frage wesentlich gefördert, nämlich durch die Frage nach dem *Einfluß äußerer Felder* auf die Bewegungen der Elektronen im Atom. Hierher gehören in erster Linie die Wirkungen eines elektrischen oder magnetischen Feldes (Starkeffekt und Zeemaneffekt); sodann kann man aber auch den Einfluß der den Kern umgebenden Elektronen auf ein weit draußen kreisendes Elektron näherungsweise als ein Kraftfeld von zentraler Symmetrie auffassen, das zu dem Coulombschen Felde des Kerns hinzutritt. Endlich läßt sich der Einfluß der relativistischen Massenveränderlichkeit näherungsweise so darstellen, daß er als zentralsymmetrisches Zusatzfeld erscheint, das der dritten Potenz des Abstands vom Kerne umgekehrt proportional ist.

Die erste theoretische Behandlung dieser Vorgänge durch *Schwarzschild, Epstein, Sommerfeld, Debye*[2]) u. a. benutzte *nicht* den Grundgedanken der Störungstheorie, wonach die betrachtete Wirkung als kleine Störung der ursprünglichen Bewegung aufgefaßt wird, sondern stützte sich auf eine andere Besonderheit der hier in Betracht kommenden mechanischen Systeme, nämlich die *Separierbarkeit der Variabeln*. Diese hängt mit den Periodizitätseigenschaften der Systeme eng zusammen. Man beschreibt die Lage des Systems durch eine Anzahl Koordinaten $q_1, q_2, \ldots, q_f$ und zugehörige (konjugierte) Impulse $p_1, p_2, \ldots, p_f$. Nun kann es vorkommen, daß es außer dem Energieintegral

$$H(q_1, \ldots, q_f, p_1, \ldots, p_f) = W$$

noch eine Anzahl anderer eindeutiger Integrale gibt von solcher Beschaffenheit, daß bei geeigneter Wahl der Koordinaten jeder Impuls $p_k$ sich als Funktion der zugehörigen Koordinate $q_k$ *allein* darstellen läßt; in diesem Falle nennt man das System separierbar. Jede Koordinate oszilliert dann entweder zwischen festen Grenzen hin und her oder sie hat den Charakter eines Drehwinkels, nach dessen vollem Umlauf das System wieder in der Ausgangslage eintrifft. In diesen Fällen läßt sich ohne weiteres durch Analogie mit den einfachsten Beispielen der Quantentheorie, dem linearen Oszillator und dem Rotator, angeben, wie die Quantenbedingungen anzusetzen sind; man wird die Integrale

$$J_k = \oint p_k \, \mathrm{d}\, q_k \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1$$

[2]) *K. Schwarzschild*, Berliner Sitzungsber. 11. Mai 1916; *P. S. Epstein*, Ann. d. Phys. *50*, 489, 1916; *A. Sommerfeld*, Phys. Zeitschr. *17*, 491, 1916; *P. Debye*, ebenda 507; Göttinger Nachr. Juni 1916.

gleich einem Vielfachen der Planckschen Konstanten $h$ zu setzen haben, wobei die Integration im Falle der Oszillation über eine Periode, im Falle der Rotation über eine volle Umdrehung zu erstrecken ist.

Wenn nun auch die meisten der oben genannten Quantenprobleme durch Separation der Variabeln lösbar sind, hat doch *Bohr* darauf hingewiesen, daß man durch Anwendung der Störungstheorie in allen (auch nicht separierbaren) Fällen in viel einfacherer, durchsichtigerer Weise und mit wesentlich weniger Rechnung zum Ziele kommt. Es handelt sich dabei um die Lehre von den *säkularen Störungen*, die auch in der Himmelsmechanik eine bedeutende Rolle spielen; wie der Name besagt, sind das langsame Änderungen, die gewisse Parameter des Systems erfahren. Die Astronomen glaubten lange, daß diese säkularen Prozesse einen Planeten allmählich ganz aus seiner Anfangsbahn entfernen müßten; denn bei der analytischen Darstellung der Störungen erhielten sie neben periodischen Gliedern solche, die der Zeit oder einer Potenz der Zeit proportional sind, also dauernd anwachsen. *Lindstedt* und *Poincaré*[3]) aber konnten zeigen, daß diese nichtperiodischen Glieder nur durch die Unvollkommenheit des Näherungsverfahrens entstehen, in Wirklichkeit selbst wieder die ersten Glieder der Potenzentwicklung periodischer Funktionen sind; man kann die Bewegung tatsächlich durch (semikonvergente) Reihen rein periodischer Funktionen darstellen, wobei nur gewisse Perioden äußerst lang, „säkular", sind.

Wir wollen das Wesen dieser säkularen Störungen an einem einfachen Beispiel klarlegen, dem Einfluß eines schwachen, aber sonst beliebigen *Zentralfeldes* auf die Bewegung eines Elektrons um den $Z$-fach geladenen Kern.

Die ungestörte Bewegung ist hier eine Keplerellipse. Durch die Quantentheorie wird ihre große Halbachse $a$ festgelegt; man erhält nämlich für das zu der Umlaufsbewegung gehörige Integral der Form (1) den Wert:

$$J_1 = 2\pi e \sqrt{m a Z},$$

und indem man hier $J_1 = n h$ setzt, folgt:

$$a = \frac{h^2 n^2}{4\pi^2 e^2 m Z}$$

Dagegen ist es nach *Bohrs* Auffassung nicht erlaubt, die Exzentrizität der ungestörten Keplerellipse durch eine Quantenbedingung festzulegen, weil zu dieser keine besondere Periode der Bewegung gehört. Sobald nun aber das schwache Zentralfeld einsetzt, wird das anders. Die Wirkung desselben besteht nämlich in erster Annäherung darin, daß die Richtung der großen Achse nicht mehr feststeht, sondern eine langsame, „säkulare" Drehung (Perihelddrehung) in der Bahnebene ausführt (Fig. 3). Es entsteht somit eine neue, unabhängige Periode, der auch eine neue Quantenbedingung zugeordnet werden muß. Ist $J_2$ das nach der Regel (1) gebildete Integral der Perihelddrehung, so steht dieses mit dem Impulsmoment $p$ und der Exzentrizität $\varepsilon$ in folgenden einfachen Beziehungen:

$$J_2 = 2\pi p = J_1 \sqrt{1-\varepsilon^2}$$

Indem man $J_2 = k h$ setzt, bekommt man folgende ausgezeichneten Werte für die Exzentrizität:

$$\varepsilon = \sqrt{1 - \frac{k^2}{n^2}}$$

*Bohr* nennt $n$ die Hauptquantenzahl, $k$ die azimutale Quantenzahl.

Die Berechnung der Energie dieser säkularen Störungen gestaltet sich ganz besonders einfach; die Theorie lehrt nämlich, daß sie in erster Näherung gleich ist dem zeitlichen Mittelwerte der potentiellen Energie der störenden Kräfte, genommen über die ungestörte Bewegung.

Hat z. B. das Zentralfeld die potentielle Energie $\frac{\alpha}{r^3}$ (ein Fall, der sich übrigens auch mühe-

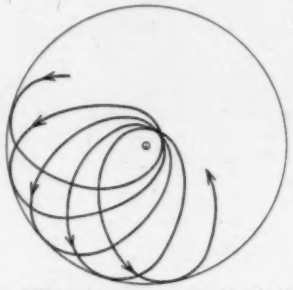


Fig. 3. *Ellipsenbewegung mit Perihelddrehung.*

los durch Separation der Variabeln in Polarkoordinaten erledigen läßt), so kann man jenen Mittelwert leicht mit Hilfe des Impulssatzes

$$m r^2 \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t} = p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2$$

berechnen. Denn hieraus folgt für den Mittelwert von $\frac{\alpha}{r^3}$:

$$\overline{\frac{\alpha}{r^3}} = \frac{1}{T}\int_0^T \frac{\alpha}{r^3}\,\mathrm{d}t = \frac{1}{T}\int_0^{2\pi} \frac{\alpha m}{p}\,\mathrm{d}\varphi = \frac{2\pi\alpha m}{Tp}.$$

Da andererseits die Fläche der Ellipse gleich

$$\frac{1}{2}\int_0^{2\pi} r^2\,\mathrm{d}\varphi = \pi a b = \pi a^2\sqrt{1-\varepsilon^2}$$

ist, so findet man durch Integration der Impulsgleichung (2) über einen vollen Umlauf:

$$2\pi m a^2 \sqrt{1-\varepsilon^2} = p T$$

Demnach wird die Energie der säkularen Störung:

$$\overline{\frac{\alpha}{r^3}} = \frac{\alpha}{a^3\sqrt{1-\varepsilon^2}} = \alpha \frac{16\pi^4 e^4 m^2 Z^2}{J_1^3 J_2}$$

[3]) *H. Poincaré*, Mécanique Céleste Bd. *II*, Kap. IX ff.

Auf diese Formel läßt sich auch der Einfluß der Massenveränderlichkeit nach der Relativitätstheorie zurückführen.

Durch ähnliche elementare Rechnungen kann man auch in verwickelteren Fällen zum Ziel kommen. Wenn es sich z. B. um den Einfluß äußerer Kraftfelder handelt, wie beim Stark- und beim Zeemaneffekt, wird sich nicht nur das Perihel der Ellipse in der Bahnebene drehen, sondern diese Ebene selbst wird eine säkulare Rotation um die Richtung der äußeren Kraft ausführen („säkulare Knotenbewegung").

Zu dieser neuen Periode gehört natürlich ein neues Quantenintegral $J_3$. Wiederum gelingt es durch Mittelbildung über die ungestörte Bewegung in der einfachsten Weise, die Energie des gestörten Systems in ihrer Abhängigkeit von den Quantenintegralen zu finden.

Sind die säkularen Störungen ermittelt, so kennt man den Typus der Bewegung in seinen Hauptzügen; alles, was eine genauere Rechnung hinzufügen kann, sind kleine periodische Störungen mit Frequenzen, die sich aus Vielfachen der säkularen Grundfrequenzen zusammensetzen.

Es gibt ein einfaches, systematisches Verfahren zur Berechnung dieser periodischen Störungsglieder[4]). Dieses hat bei gewissen Fragen der Bandentheorie[5]) und der Theorie der spezifischen Wärme[6]) eine Rolle gespielt; dort handelt es sich um Schwingungen mehrerer Atome bzw. Atomkerne gegeneinander, die zwar in erster Näherung harmonisch sind, bei größeren Amplituden aber merklich von dieser einfachen Bewegungsform abweichen. Man kann den Einfluß der Kräfte, die dieses Verhalten bewirken, mit Hilfe der Störungstheorie sehr wirkungsvoll untersuchen; doch wollen wir hier auf diese abseits liegenden Fragen nicht eingehen.

Vielmehr kehren wir zu unserm Ausgangspunkt zurück und fragen, was die systematische Anwendung der Störungsrechnung auf die Quantentheorie der Atome über deren Aufbau gelehrt hat.

Nachdem die Ringatome sich als unbrauchbar erwiesen hatten, versuchte man, Elektronenbewegungen von polyedrischer Symmetrie zu finden, vor allem um den Aufbau symmetrischer Kristalle aus Atomen zu verstehen[7]). Das Hauptziel solcher Untersuchungen mußte sein, die Eigenschaften des periodischen Systems der Elemente aus den Atomstrukturen abzuleiten. Alle Ansätze waren jedoch vergeblich, bis *Bohr* mit seinem Aufbauprinzip hervortrat; dieses besteht in einem Verfahren, das sukzessive Einfangen der Elektronen durch die Atome bei wachsender Kernladung durch das ganze periodische System zu verfolgen und auf die dabei umgesetzten Energien teils aus theoretischen Betrachtungen, teils durch Musterung der empirischen Spektralterme Schlüsse zu ziehen. Diese Betrachtungsweise war über alles Erwarten von Erfolg gekrönt; ihre größte Leistung war die Vorhersage der Eigenschaften des fehlenden Elements von der Ordnungszahl 72, die zu seiner Entdeckung durch *Coster* und *v. Hevesy*[8]) führte.

Man wird nun die Frage stellen müssen, wie weit die Elektronensysteme *Bohrs* den Gesetzen der Mechanik gehorchen, oder mit anderen Worten, wie weit die Methoden der Störungstheorie gestatten, die Eigenschaften der Atome zu berechnen. Sicherlich folgen gewisse grobe Wechselwirkungen der Elektronen den mechanischen Gesetzen. Es handelt sich um ellipsenartige Bahnen mit (allerdings häufig sehr starken) Periheldrehungen. Daß das so ist, geht schon daraus hervor, daß *Bohr* die einzelnen Bahnen durch zwei Quantenzahlen, eine Hauptquantenzahl $n$ und eine azimutale Quantenzahl $k$, kennzeichnen kann, genau wie bei einer Keplerellipse mit Periheldrehung. Auch kann er die Störungen der verschiedenen Elektronengruppen abschätzen, besonders in den Fällen, wo ein höherquantiges Elektron in das Gewirr der Bahnen der niederquantigen Elektronen eindringt.

Kann man nun daraus die Hoffnung schöpfen, daß eine konsequente Anwendung der mechanischen Gesetze mit Hilfe der Störungsrechnung zu einer vollständigen Ableitung der Atome, ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften, besonders ihrer Spektren, führen wird?

Man darf diese Frage heute wohl verneinen. Es gibt zunächst eine ganze Reihe allgemeiner Ergebnisse, die gegen jene Hoffnung sprechen. Da ist zunächst der ganze Komplex der Fragen, die mit dem anomalen Zeemaneffekt zusammenhängen. Man erfährt daraus die Ungültigkeit der klassischen Gesetze des Magnetismus im Atominnern. Die Beziehung der Zeemantypen zu den natürlichen Multiplizitäten der Spektralterme hat dazu herausgefordert, diese modellmäßig zu deuten; aber wenn auch bei Dublets und Triplets aussichtsreiche Ansätze vorhanden sind, so beruhen diese gerade auf *bewußten Abweichungen* von den Gesetzen der Mechanik. Schließlich führt die Vereinigung von Störungstheorie und Quantenbedingungen selbst zu Sätzen, die schwer mit der Stabilität der Atome vereinbar sind. Wenn z. B. mehrere Elektronen in geometrisch gleichen Bahnen umlaufen, so müssen notwendig gewisse Phasenbeziehungen zwischen ihnen bestehen (z. B. bei zwei Elektronen geht das eine durch das Aphel, während das andere durchs Perihel geht); aber dann ist die Störungsenergie

[4]) *M. Born* und *W. Pauli* jr., Zeitschr. f. Phys. *10*, 137, 1922.

[5]) *M. Born* und *E. Hückel*, Phys. Zeitschr. *24*, 1, 1923.

[6]) *M. Born* und *E. Brody*, Zeitschr. f. Phys. *6*, 130, 140, 1921.

[7]) *A. Landé*, Verh. d. D. phys. Ges. *21*, 2, 644, 653, 1919; Berliner Sitzungsber. 1919; Zeitschr. f. Phys. *2*, 83, 380, 1920.

[8]) *D. Coster* und *G. v. Hevesy*, Nature *111*, 79, 252, 962; 1923; s. auch *H. M. Hansen* und *S. Werner*, ebenda 322, 462.

nicht ein Minimum gegenüber allen Änderungen der Phase, sondern ein Maximum, so daß man nicht verstehen kann, warum das System bei einer kleinen, äußeren Störung von selbst dem stationären Zustande wieder zustrebt.

Ein endgültiges Urteil über die Gültigkeit der mechanischen Gesetze für die stationären Zustände der Atome aber ließ sich nur gewinnen, wenn man ein einfaches Beispiel wirklich in allen Einzelheiten durchrechnete. Hierzu ist das *Heliumatom* geeignet, bestehend aus einem Kern mit zwei Elektronen; es handelt sich also um das eigentliche Dreikörperproblem.

Die Aufgabe spaltet sich wieder in zwei: Einmal um den natürlichen Zustand des Atoms, von dem man annehmen darf, daß beide Elektronen in gleichen Bahnen laufen; sodann um die angeregten Zustände, bei denen das eine Elektron nahe beim Kern, das andere in großer Entfernung umläuft.

Für den natürlichen Zustand sind wohl alle denkbaren Modelle ohne Erfolg durchgerechnet worden. Am aussichtsreichsten erschien das von *Bohr* angegebene, bei dem die beiden Elektronenbahnen in erster Näherung gleiche Kreise in zwei Ebenen sind, die unter 60° gegeneinander geneigt sind (Fig. 4). Als Kriterium der Richtigkeit des Modells kann die Arbeit dienen, die nötig ist, um ein Elektron ins Unendliche zu entfernen; aus dieser berechnet sich leicht die *Ionisierungsspannung*, die heute durch das Elektronenstoßverfahren und noch genauer durch optische Messungen bekannt ist. Das Ergebnis der Störungsrechnung war negativ; so liefert das Bohrsche Modell nach Rechnungen von *Kramers*[9]) eine Ionisierungsspannung von 20,6 Volt, während der gemessene Wert 24,6 Volt beträgt.

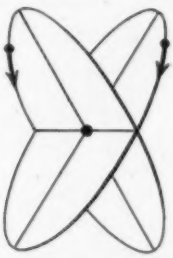


Fig. 4. *Modell des Heliumatoms* nach *Bohr*. Die gleichzeitigen Lagen der beiden Elektronen sind für einen Zeitmoment durch dicke Punkte, ihre Bewegungsrichtungen durch Pfeile angedeutet.

Ganz ähnlich steht es mit den angeregten Zuständen[10]). Die Möglichkeit, störungstheoretische Methoden anzuwenden, beruht hier darauf, daß die Wirkung zwischen den Elektronen sehr klein ist, wenn das eine Elektron weit entfernt ist. Es handelt sich also um kleine, aber sicher bekannte Abweichungen von den Energiestufen des Wasserstoffs; sie müssen aus der Theorie durch kleine Störungen der Keplerellipsen bestimmt werden, die die Elektronen ohne Wechselwirkungen durchlaufen würden. Der Hauptanteil dieser Störungen sind wieder säkulare Perihel- und Knotenbewegungen; man kann systematisch alle möglichen solchen Bewegungstypen aufsuchen und auf jede vorkommende Periode die Quantenregeln anwenden. Das Ergebnis widerspricht durchaus der Erfahrung; und zwar ist die Abweichung gegen alle Erwartung relativ um so größer, je weiter das äußere Elektron entfernt ist. Man kann daher mit Sicherheit sagen, daß sich das Dreikörpersystem des Heliumatoms in den stationären Zuständen wirklich anders verhält, als es nach den Gesetzen der Mechanik zu erwarten wäre.

Fragt man nun, woran es liegen mag, daß dieselben Gesetze, die beim Zweikörperproblem, dem Wasserstoffatom, sich so glänzend bewähren, beim Mehrkörperproblem ebenso deutlich versagen, so kann man die Gründe vorläufig nur in recht unbestimmter Fassung formulieren. Die Theorie ist offenbar immer erfolgreich, wenn das bewegte Elektron sich in einem statischen Felde (sei es dem des Kernes, sei es einem äußeren) bewegt; sie versagt, wenn die Bewegung des einen Elektrons in dem *nicht* statischen Felde des andern vor sich geht. Diese Felder der Wechselwirkung sind ja äußerst kurzperiodisch, etwa von derselben Frequenz wie die des Lichtes; wir wissen aber aus den Grundvorstellungen der Quantentheorie über Emission und Absorption, daß bei solchen hochfrequenten Schwingungen die Gesetze der Mechanik nicht gelten. Man kann die Abgrenzung der Gültigkeit dieser Gesetze auch von einer Betrachtung der klassisch berechneten Ausstrahlung erwarten; nur wenn diese relativ klein ist gegen die vorhandenen Energien, verspricht die Anwendung der Mechanik Erfolg.

Jedenfalls sehen wir, daß die Ähnlichkeit der Atome mit Planetensystemen ihre Grenzen hat. Die Übereinstimmung ist nur in den einfachsten Fällen genau vorhanden. Der Fortschritt der Quantentheorie aber wird sich hierdurch nicht aufhalten lassen, sondern gerade aus den vorhandenen Widersprüchen neue Kräfte gewinnen. Es wird immer wahrscheinlicher, daß nicht nur neue Annahmen im gewöhnlichen Sinne physikalischer Hypothesen erforderlich sein werden, sondern daß das ganze System der Begriffe der Physik von Grund aus umgebaut werden muß. Wir vertrauen, daß uns *Niels Bohr* auf diesem schwierigen Wege auch weiterhin der sichere Führer sein wird.

[9]) *H. A. Kramers*, Zeitschr. f. Phys. *13*, 312, 1923. s. auch *J. van Vleck*, Phys. Rev. *19*, 419, 1922.

[10]) *M. Born* und *W. Heisenberg*. (Die Arbeit erscheint demnächst in der Zeitschr. f. Phys.)

# Adiabatische Transformationen in der Quantentheorie und ihre Behandlung durch Niels Bohr.

*Von P. Ehrenfest, Leiden.*

*§ 1. Bohrs* Arbeiten[1]) bringen eine unübersehbare Fülle fruchtbarer Anwendungen seiner Theorie. In den Genuß dieses Reichtums versunken, müssen wir immer wieder durch *Bohr* selber daran erinnert werden, was denn das *eigentliche* Problem ist, mit dem er ringt: die Entschleierung der *Prinzipien* der Theorie, die einmal die „klassische" Theorie ablösen soll. — In dem gegenwärtigen Stadium muß man sich bei der Formulierung dieser Prinzipien unausgesetzt solcher Begriffe bedienen, die in der klassischen Mechanik und Elektrodynamik entwickelt werden. Leicht entsteht dadurch der Eindruck, als ob z. B. das Korrespondenzprinzip oder das Adiabatenprinzip eine „Versöhnung" der Quantentheorie mit der klassischen Theorie oder geradezu eine Rückkehr zu ihr vorbereiten. *Bohr* aber weiß uns überzeugend zu demonstrieren: diese Prinzipien sind trotz ihrer vorläufig quasiklassischen Formulierung „als rein quantentheoretische Sätze" anzusehen[2]); sie weisen voraus und durchaus nicht zurück! — Aufgefordert hier eines dieser Prinzipien, das „Adiabatenprinzip" zu besprechen, das in *Bohrs* Händen zu einem so wunderbar scharfen und geschmeidigen Instrument geworden ist, fühlte ich mich in Verlegenheit, wie das zu tun; denn es ist — wie ich glaube — vorläufig keine tiefere und zugleich prägnantere Besprechung des Adiabatenprinzips möglich, als diejenige, die *Bohr* selber gibt, wobei er auch so feintastend die organischen Beziehungen[3]) zwischen Adiabatenprinzip und Korrespondenzprinzip verfolgt. Ich sah nur eine Möglichkeit, der an mich ergangenen Aufforderung Folge zu leisten: Ich konnte versuchen, in einer mehr genetischen Darstellung zu zeigen, wie man allmählich zur *„Adiabathenhypothese"*, zur Hervorhebung des Begriffs der *„adiabatischen Invarianten"* und zum Theorem der *„adiabatischen Invarianz der apriorischen Gewichte"* in der Quantenstatistik hingeführt wurde, und hatte dann schließlich auf die Stellen in *Bohrs* Schriften hinzuweisen, in denen besonders deutlich hervortritt, welche Klärung und Vertiefung und welche ganz neuen Perspektiven wir auch hier wieder *Bohrs* Eingreifen verdanken.

*§ 2.* Vorweg sei betont: *Boltzmanns* Strahlungsgesetz und *W. Wiens* Verschiebungsgesetz — genauer das Geheimnis, das sich hinter den eleganten elektrodynamisch-thermodynamischen Ableitungen dieser Gesetze verbirgt[4]) —, das war es, was auf den Weg lockte, der zum Adiabatenprinzip führt[5]). — *W. Wiens* Verschiebungsgesetz war auf rein *klassischer* Grundlage abgeleitet worden. Wie konnte es dennoch unerschüttert bestehen bleiben mitten in der Welt der Strahlungserscheinungen, deren *antiklassischer* Quantencharakter stets unerbittlicher hervortrat? — Die Verwunderung darüber ließ sich nicht ersticken; etwa durch den Hinweis auf die asymptotische „Gültigkeit" der klassischen Mechanik im Gebiete hoher Quantenzahlen. Denn das Verschiebungsgesetz beansprucht ja strenge Gültigkeit auch im Gebiete kleiner Quantenzahlen; nämlich auch für kleines $T$ und großes $v$. Man war damit — vom heutigen Gesichtspunkt aus betrachtet — einem *besonderen* Typus von „pseudoklassischem" Verhalten eines Quantensystems auf die Spur gekommen, und aus der Analyse der Ableitung des Verschiebungsgesetzes mußte man etwas darüber lernen können, inwieweit man mitten in der Quantenwelt mit Hilfe der *klassischen Mechanik* (Elektrodynamik) und klassischen Thermodynamik — also doch wohl der

[1]) Diejenigen Arbeiten von *N. Bohr*, die wir im folgenden besonders häufig zitieren müssen, seien folgendermaßen abkürzend bezeichnet: 1. On the quantum theory of line-spectra. Kopenhagen-Akad. 1918 u. 1922 = Über die Quantentheorie der Linienspektra. Vieweg 1923 [„Q. d. L."]. — 2. Die Grundpostulate d. Quantenth. Zschr. f. Phys. *13* (1923), S. 117 [„Grundpost."]. — 3. Die Anwendungen der Quantenth. auf period. Systeme (eine Arbeit, die im Aprilheft 1916 des Phil. Mag. erscheinen sollte, aber — übersetzt nach dem druckfertigen Korrekturbogen — nur erst 1921 publiziert wurde: Abh. X in „Abhandl. über Atombau"). Vieweg 1921 [„Abh. X."] — 4. Die Einleitung zu dem eben genannten Buch [„Geleitwort"].

[2]) *N. Bohr*, „Grundpostul." S. 165; siehe auch S. 129, 117, 139, Fußnote S. 142.

[3]) *N. Bohr*, „Geleitwort" S. XVI unten, XVII oben; „Grundpostul." S. 132 unten und S. 146 oben.

[4]) In einer besonders faszinierenden Weise behandelte *H. A. Lorentz* im Jahre 1900 dieses Geheimnis eben als Geheimnis in „De theorie der straling en de tweede wet der thermodynamica". Versl. Akad. Amsterd. *9*, 417, 1900 = Proc. Amst. *3*, 436, 1900. — Die dort entwickelte *Modellbetrachtung* ließ sich speziell auch zur Analyse der Struktur von *Planckes* Strahlungstheorie verwenden; siehe *P. Ehrenfest*, Über die physikal. Voraussetzungen der Planckschen Theorie irreversibler Strahlungsvorgänge. Sitzber. Wien. Akad. *114*, 1301, 1905.

[5]) Es sei gestattet, einige meiner Publikationen, die ich mehrfach zitieren muß, durch folgende Abkürzungen zu bezeichnen: *A.* Zur Planckschen Strahlungstheorie. Phys. Z. (1906), S. 528 [„A"]. — *B.* Welche Züge der Lichtquantenhypothese spielen in der Theorie der Wärmestrahlung eine wesentliche Rolle? Ann. d. Phys. *36*, 91, 1911 [„B"]. — *C.* Bemerkung betreffs der spezif. Wärme zweiatomiger Gase. Verh. Deutsch. phys. Ges. *15*, 451, 1913 [„C"]. — *D.* Een mechan. theorema van *Boltzmann* en zijne betrekking tot de theorie der quanta. Versl. Akad. Amsterd. *22*, 586, 1913 = Proc. Amst. *16*, 591, 1913 [„D"]. — *E.* Zum Boltzmannschen Entropie-Wahrscheinlichkeits-Theorem. Phys. Zschr. *15*, 657, 1914 [„E"]. — *F.* Over adiabatische veranderingen van een stelsel in verband met de theorie der quanta. *25*, 412, 1916 = Proc. Amst. *19*, 576, 1916 = Ann. d. Phys. *51*, 327, 1916 [„F"].

*Boltzmannschen Statistik!* — noch richtige Resultate finden kann. — Von Bedeutung war dabei noch der Umstand[6]), daß schon 1902 *Lord Rayleigh* ein mechanisches Theorem abgeleitet und auf den Beweis von *Boltzmanns* Strahlungsgesetz angewendet hatte[7]), das erlaubt alle mechanisch-elektrodynamischen Elemente in der Ableitung des Wienschen Verschiebungsgesetzes außerordentlich prägnant zusammenzufassen[8]); viel prägnanter als in den üblichen Darstellungen, welche etwa mit Lichtstrahlen und Dopplerprinzip operieren[9]). Ich meine das folgende Theorem: Sind die Eigenschwingungen eines Spiegelhohlraumes durch Einbringung einer beliebigen Strahlung erregt, und verkleinert man nun unendlich langsam den Hohlraum durch Zusammenschieben der Spiegelwände, so wachsen dabei (auf Kosten der gegen den Strahlungsdruck geleisteten Kompressionsarbeit) die Partialenergien aller Eigenschwingungen, und zwar direkt proportional mit ihrer Frequenz:

$$\frac{\varepsilon_s'}{\nu_s'} = \frac{\varepsilon_s}{\nu_s} \quad \ldots\ldots\ldots (1$$

$\varepsilon_s$, $\varepsilon_s'$ der Energieinhalt; $\nu_s$, $\nu_s'$ die Frequenz der $s$-ten Eigenschwingung vor und nach der „adiabatischen" Kompression.

Dieses Theorem von *Rayleigh* half sehr wesentlich bei den Bemühungen zur Aufklärung der *Stellung*, die dem *Verschiebungsgesetz innerhalb der Planckschen Strahlungstheorie* so recht eigentlich zukommt. Es sei gestattet, hierauf näher einzugehen; denn hier begann sich — allerdings zunächst nur erst in einem einzigen und eigenartigen Grenzfall[10]) — die Rolle zu enthüllen, die die adiabatischen Invarianten allgemein in der Quantentheorie und insbesondere auch in der Quantenstatistik spielen.

[6]) Siehe die Berufung auf *Rayleigh* in *P. Ehrenfest* (1911 „B") S. 94.

[7]) *Rayleigh*, On the pressure of vibrations. Phil. Mag. *3*, 338, 1902 = Scient. Pap. *V*, Nr. 276. *Rayleigh* knüpft dort an zwei instruktive mechanische Beispiele an: Unendlich langsame Verkürzung 1° der Fadenlänge eines Pendels, 2° der Länge einer transversal schwingenden Saite durch Überschieben einer engen Röhre.

[8]) *Rayleigh* hatte sich darauf beschränkt, die Ableitung des Boltzmannschen Strahlungsgesetzes zu geben. In der Abhandl. „B" (1911), S. 94 wies ich kurz darauf hin, daß *Rayleighs* Theorem auch „die bequemste Ableitung für das Wiensche Verschiebungsgesetz" liefert. Man findet diese Art der Ableitung, die für die Vorlesung sehr geschickt ist, in extenso bei *L. Brillouin*, La théorie des Quanta (Paris 1922), S. 177. Siehe auch *J. Kunz*, Phil. Mag. *45*, 300, 1923.

[9]) Bis vor kurzer Zeit hatte ich eine methodisch besonders interessante Arbeit von *H. A. Lorentz* (De stralings wetten van Boltzmann en Wien" Versl. Akad. Amsterd. *9*, 572, 1901 = Proc. Amst. *3*, 607, 1901) übersehen, die *Rayleigh* zitiert und in der schon eine Ableitung des Verschiebungsgesetzes gegeben wird, die vermeidet mit Lichtstrahlen zu operieren und sich an Stelle dessen auf die Fourierzerlegung des elektromagnetischen Feldes stützt. Auch wird diese Ableitung nicht auf einer mechanischen Analogie aufgebaut, sondern rein elektromagnetisch durchgeführt, und zwar mit besonderer Strenge.

[10]) Vgl. Fußnote (31).

*§ 3. Plancks* Energiestufenhypothese ($\varepsilon = 0$, $h\nu$, $2\,h\nu$, ...) lieferte (1901) eine Strahlungsformel, die allen Erfahrungen genügte. Waren aber alle einzelnen Züge dieser Hypothese *notwendig*? — Je deutlicher zu Bewußtsein kam, daß es jedenfalls nicht leicht sein würde, sie mit klassischen Mitteln zu deuten, desto interessanter wurde es, zu analysieren: Welche Züge dieser Hypothese sind *notwendig*, um zu erreichen, daß die Strahlungsformel einen im *allgemeinen* annehmbaren Verlauf besitzt, und welche Züge bestimmen nur die quantitativen *Einzelheiten* ihres Verlaufes. — Dabei war es etwas bequemer, nicht mit *Planck* die Energieverteilung über die „Resonatoren", sondern mit *Rayleigh* die Energieverteilung über die Eigenschwingungen eines Spiegelhohlraumes zu betrachten[11]). — Die Anwendung von *Boltzmanns* Theorem der Energieäquipartition führt hier — wie *Rayleigh* betont hatte — unmittelbar zu einer Absurdität; zur „Violettkatastrophe": Die unendlich vielen ultravioletten Eigenschwingungen des Hohlraumes würde jede den Energiebetrag $kT$ auf sich nehmen, also zusammen unendlich viel Energie. Welcher Zug der Energiestufenhypothese ist es nun, der vor allem diese Violettkatastrophe abwendet? — *Boltzmanns* kombinatorische Ableitung der „wahrscheinlichsten" Zustandsverteilung stützt sich wesentlich auf die Festsetzung: als „a priori gleichwahrscheinlich" sollen Gebiete gleich großen Volumens im Phasenraum der Moleküle („$\mu$-Raum") gelten; d. h. *Boltzmann* belegt den $\mu$-Raum mit überall gleichem „Gewicht". Gerade damit steht in engstem Zusammenhang, daß *Boltzmann* stets zur Äquipartition der (kinetischen) Energie geführt wird. *Plancks* Energiestufenhypothese belegt dagegen alle Punkte im Phasenraum eines Resonators mit dem Gewicht Null, und allein der Nullpunkt ($q = p = o$) und die Ellipsen $\varepsilon = h\nu$, $2\,h\nu$, ... erhalten ein Gewicht. Damit verläßt *Planck* den Boltzmannschen Standpunkt und befreit eben dadurch das Strahlungsgleichgewicht von der Äquipartition. Aus dem statistischen Teil von *Plancks* Theorie war deutlich zu ersehen: das Größerwerden der Energiestufen mit wachsendem $\nu$ sorgte für den Abfall der Strahlungsformel im Ultraviolett und wendete die Violettkatastrophe ab — ultraviolette Eigenschwingungen bekommen bei einer gegebenen Temperatur sozusagen sehr viel weniger Chancen („a posteriori"), von dem Energieniveau Null wegzukommen, als ein ultraroter Konkurrent mit seinen viel bescheideneren Anforderungen[12]).

*§ 4.* Um die Analyse weiter zu vertiefen, mußte man einmal der statistischen Rechnung eine allgemeinere Gewichtsverteilung („Wahrscheinlichkeit a priori") zugrunde legen, welche

[11]) *P. Ehrenfest*, Zur Planckschen Strahlungstheorie, Phys. Z. S. 7, 528 1906;; *P. Debye*, Wahrscheinlichkeitsbegriff in der Theorie der Strahlung, Ann. d. Phys. *33*, 1427, 1910.

[12]) *P. Ehrenfest* „A" (1906) § 5.

die Boltzmannsche und die Plancksche als Spezialfälle umfaßte[13]). Es bezeichne also:

$$\gamma(\nu, \varepsilon)\, d\varepsilon \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2$$

die „Wahrscheinlichkeit a priori" dafür, daß eine Eigenschwingung von der Frequenz $\nu$ einen Energieinhalt zwischen $\varepsilon$ und $\varepsilon + d\varepsilon$ besitzt, und es sei für einen Spiegelhohlraum von 1 cm³ Inhalt

$$N(\nu)\, d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu \quad \ldots\ldots \quad (3$$

die Anzahl der Eigenschwingungen von der Frequenz $\nu \to \nu + d\nu$. Dann erhält man[14]) für die „wahrscheinlichste" Zustandsverteilung bei der Temperatur $T$ als den gesamten Energieinhalt dieser $N(\nu)\, d\nu$ Eigenschwingungen die folgende Größe:

$$\varrho(\nu, T)\, d\nu = d\nu \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{\int_0^\infty d\varepsilon\, \gamma(\nu, \varepsilon)\, e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\, \varepsilon}{\int_0^\infty d\varepsilon\, \gamma(\nu, \varepsilon)\, e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}} \quad . \quad (4$$

Je nach der Wahl von $\gamma(\nu, \varepsilon)$ richtet sich die Strahlungsformel, die man erhält[15]). Zu einer bedeutsamen näheren Determination der Gestalt von $\gamma(\nu, \varepsilon)$ führte die folgende Bemerkung[16]): *Boltzmanns* mechanisch-statistische Ableitung des zweiten Hauptsatzes, d. h. seine Ableitung der Gleichung

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta E + \delta A}{T} = k\, \delta \lg W \quad \ldots \quad (5$$

stützte sich wesentlich auf die obenerwähnte Festsetzung, daß allen Punkten des „μ-Raumes" (Phasenraumes der Moleküle) ein und dasselbe apriorische Gewicht zukommt. Die Plancksche Energiestufenhypothese und verallgemeinernd die Gewichtswahl $\gamma(\nu, \varepsilon)$ durchbricht aber diese Festsetzung für den (zweidimensionalen) „μ-Raum" der Eigenschwingungen. Was ist die allgemeinste $\gamma(\nu, \varepsilon)$, die dennoch die Boltzmannsche Beziehung (5) bestehen bleiben läßt? Indem man unter zielbewußter Ausnutzung des Rayleighschen Theorems (1) untersuchte, *für welche* $\gamma(\nu, \varepsilon)$-*Wahl* die Entropie, d. h. der *„Logarithmus der Wahrscheinlichkeit"* einer beliebigen schwarzen oder nichtschwarzen Strahlung *bei adiabatischer Kompression* des Spiegelhohlraumes *invariant* bleibt, ergab sich[17]): Hinreichend und notwendig ist hierfür, daß die *Gewichtsfunktion* $\gamma(\varepsilon, \nu)\, d\varepsilon$ das $\varepsilon$ und $\nu$ nur in der *Verbindung* $\frac{\varepsilon}{\nu}$ enthält, welche *bei der adiabatischen Kompression* des Spiegelhohlraumes *invariant* bleibt:

$$\gamma(\varepsilon, \nu)\, d\varepsilon = g(i)\, di \quad \ldots\ldots \quad (6$$

wo

$$\frac{\varepsilon}{\nu} = i \quad \ldots\ldots\ldots \quad (7$$

gesetzt ist. Und eben diese Beschränkung von $\gamma(\nu, \varepsilon)$ ergibt als *Folge*, daß die durch Gl. (4) gelieferten Strahlungsformeln $\varrho(\nu, T)$ dem *Wienschen Verschiebungsgesetz* gehorchen:

$$\varrho(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{\nu \int_0^\infty di\, g(i)\, e^{-\frac{i\nu}{kT}}\, i}{\int_0^\infty di\, g(i)\, e^{-\frac{i\nu}{kT}}} = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{kT}\right) \quad (8$$

Von dem so gewonnenen Gesichtspunkt aus betrachtet besagte also speziell *Plancks* Energiestufenhypothese und die daran anschließende statistische Festsetzung: Nur diejenigen Erregungszustände sind mit einem von Null verschiedenen — und adiabatisch invariant bleibenden! — Gewicht zu belegen, für welche die *bei adiabatischer Kompression invariante Größe (7)* einen der Werte

$$i = 0, h, 2h, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (9)$$

besitzt[18]). Und dieser Zug adiabatischer Invarianz in der Planckschen Energiestufenhypothese war es also, der allgemein für den Frieden mit dem zweiten Hauptsatz und im besonderen für die Erfüllung des Verschiebungsgesetzes sorgte!

Setzt man

$$\alpha)\ \frac{\nu}{kT} = \sigma \qquad \beta)\ \int_0^\infty di\, g(i)\, e^{-\sigma i} = Q(\sigma)$$

$$\gamma)\ \int_0^\infty di\, g(i)\, e^{-\sigma i}\, i = P(\sigma)$$

und beachtet, daß

$$\delta)\ \frac{P(\sigma)}{Q(\sigma)} = -\frac{\frac{d}{d\sigma}[P(\sigma)]}{Q(\sigma)} = -\frac{d}{d\sigma}[\log Q(\sigma)]$$

so liefert (8) folgende lineare Integralgleichung zur Bestimmung von $g(i)$:

$$\varepsilon)\ \int_0^\infty di\, g(i)\, e^{-\sigma i} = e^{-\frac{c^3}{8\pi}\int d\sigma f(\sigma)}$$

falls die Strahlungsformel und also $f(\sigma)$ z. B. als empirische Formel bekannt ist. Man kann so von Aussagen über den Verlauf von $\varrho(\nu, T)$ zu Aussagen über die Gewichtsfunktion $g(i)$ gelangen. — Vor allem ließ sich zeigen[19]): Vermeidung der „Violettkatastrophe" und genügend rascher Abfall der Strahlungskurve mit wachsendem $\nu$ läßt sich nur dadurch erzielen, daß man bei der Gewichtswahl $g(i)$ den Energiewert Null (also $i = 0$) mit einem „Punktgewicht" belegt und anderseits die daran anschließende Umgebung kleiner Energie- resp. $i$-Werte mit dem Gewicht Null belegt (siehe exaktere Formulierung l. c. § 8, 9): „Ein genügender Abfall der Strahlungskurve für ... wachsende $\nu$ kommt nur dadurch zustande, daß die Resonatoren so etwas wie eine „Reizschwelle" aufweisen, deren Höhe im

[13]) *P. Ehrenfest* „B" (1911), § 3.
[14]) Siehe ebendort Gl. (18).
[15]) Und umgekehrt ist (4) eine lineare Integralgleichung für $\gamma(\nu, \varepsilon)$, falls $\varrho(\nu, T)$ gegeben ist (vergl. Fußnote 20).
[16]) l. c. §§ 4, 5.
[17]) l. c. § 5 und „Anhang" S. 114. Die dort gegebene Ableitung ist unnötig umständlich.
[18]) l. c. § 13.
[19]) l. c. § 8, 9.

übrigen der Frequenz $\nu$ proportional ist" (l. c. S. 110). — Integralgleichungen vom Typus (ε) oder ausgebreitet durch „Punktgewichte" $g_r$:

$$\xi)^{30}) \quad \sum_{r=1}^{\infty} g_r \, e^{-\sigma i_r} + \int_0^{\infty} \mathrm{d}\, i \, g(i)\, e^{-\sigma i} = \text{bekannte Funktion von } \sigma$$

werden vielleicht in Zukunft eine größere Rolle in der Quantenstatistik spielen, wenn man einmal *Bohrs* Ideen über „unscharfe Quantisierung"[31]) mit dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie konfrontieren wird.

*§ 5.* Die *universelle* Bedeutung von *Plancks* Quantenhypothese für ganz heterogene Gebiete der Physik war allmählich so evident geworden — vor allem durch den Einfluß von *Einsteins* Eingreifen[32]) —, daß Fragestellungen, die zunächst überwiegend kritisch orientiert waren, sich naturgemäß in Fragestellungen ganz anderer Art weiterentwickeln mußten: *Plancks* wunderbar tiefer Fund konnte für einen sinoidal schwingenden Freiheitsgrad als gesichert gelten — wie war nun seine Quantenregel auf nicht mehr sinoidal schwingende Systeme und auf mehrere Freiheitsgrade auszubreiten? *Sommerfelds* Vortrag[33]) in Karlsruhe (1911), die Vorträge und Diskussionen auf dem ersten Solvaykongreß (Nov. 1911) und der Göttinger Wolfskehlwoche von April 1913 geben ein gutes Bild von den Mitteln, mit welchen man in jenem Zeitintervall diese Frage anzufassen trachtete.

Den bedeutsamsten Leitgedanken lieferte dabei eine Formulierung, die *Planck* schon 1906[34]) für seine Hypothese angegeben hatte: die Ellipsen $\varepsilon = 0,\ h\nu,\ 2h\nu, \ldots$ zerlegen die Phasenebene des Resonators in elliptische Streifen, deren Flächeninhalt nicht mehr vom $\nu$ des Resonators abhängt, sondern eine universelle Naturkonstante, das *„Wirkungsquantum" h* ist. Die konsekutiven Ellipsen waren also gegeben durch

$$\iint \mathrm{d}\, q\, \mathrm{d}\, p = \int p\, \mathrm{d}\, q = n h \quad \ldots \quad (10$$

*Debye* übertrug als erster (1913)[35]) diese Quantenvorschrift (10) auf nichtsinoidale Bewegungen: auf Schwingungen, bei denen die Kraft etwas vom Gesetz von *Hooke* abweicht und deren Phasenlinien also nicht mehr genau Ellipsen sind.

[30]) l. c. Gl. (60). Diese Integralgleichung behandelt schon *B. Riemann* („Anzahl der Primzahlen . . ." Ges. Werke S. 149). Siehe auch *R. H. Fowler* Proc. of the Roy. Soc. *A 99* (1921), S. 462, und *E. Bauer* Thèse Paris 1912 (Gauth. Villars).

[31]) Siehe Fußnote (56).

[32]) *A. Einstein*, Erzeug u. Verwandl. des Lichtes. Ann. d. Phys. *17*, 132, 1905; Lichterzeug. u. -absorption, Ann. d. Ph. *20*, 627, 1906; Die Plancksche Theorie der Strahlung u. die Theorie d. spezif. Wärme, Ann. d. Ph. *22*, 180, 1907; Zum gegenwärtigen Stand des Strahlungsprobleme, Phys. Zschr. *10*, 185, 1909.

[33]) Phys. Zschr. *12*, 1057, 1911.

[34]) *M. Planck* Vorles. über d. Theorie d. Wärmestrahlung, § 150.

[35]) In „Vorträge über die kinetische Theorie der Materie" (Teubner 1914) S. 27.

*§ 6.* Kam man von den in § 4 skizzierten Untersuchungen her, so war man naturgemäß geneigt, sich durch einen anderen Gesichtspunkt weiterleiten zu lassen — den der „adiabatischen Transformation" —, der sich bei der Analyse des Verschiebungsgesetzes so vortrefflich bewährt hatte. Sollte nicht auch für allgemeinere Quantensysteme gelten: bei einer „adiabatischen Beeinflussung", d. h. bei einer Veränderung der Bewegungsbedingungen[36]), die, verglichen mit dem Ablauf der inneren Zustandsänderungen, unendlich langsam erfolgt, geht jede „quantös erlaubte" (in *Bohrs* Terminologie: „stationäre") Bewegung des *undeformierten* Systems in eine „quantös erlaubte" Bewegung des *deformierten* Systems über. War diese *„Adiabatenhypothese"* richtig, so konnte sie vor allem helfen, diejenigen allgemeineren Bewegungen von einem Freiheitsgrad zu quantisieren, welche aus den verschiedenen Quantenbewegungen

$$\frac{\varepsilon}{\nu} \equiv i = n h \ (\text{vgl. [9]} \quad \ldots \quad (11$$

eines sinoidalen Resonators durch passende adiabatische Beeinflussung erzeugt werden können. Um in dieser Weise aus (11) die Quantenvorschrift für solch eine allgemeinere Bewegung abzuleiten, galt es, eine Größe $I$ zu finden, die α) auch noch bei diesen Transformationen sinoidaler in nicht sinoidale Bewegungen „adiabatisch invariant" blieb[37]), und die β) für die sinoidale Beginnbewegung mit $i = \frac{\varepsilon}{\nu}$ identisch war. — Man hatte dann die Quantenvorschrift (11) für die *sinoidalen* Beginnbewegungen in die Form

$$I = n h \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots.) \quad \ldots \quad (12$$

umzuschreiben, was wegen β) erlaubt war. Und wegen α) blieben sie dann *in dieser Form* auch für die *allgemeineren* Bewegungen gelten, die adiabatisch aus den quantös erlaubten Sinusbewegungen (11) erzeugt und also — nach der Adiabatenhypothese selber quantös erlaubt waren. — Bei dem tastenden Suchen nach diesem $I$ ergab sich sogleich wesentlich mehr: eine adiabatische

[36]) Z. B. des Kraftfeldes oder eventueller kinematischer Bedingungen. — Die Bezeichnung „adiabatisch" für derartige Beeinflussungen findet sich bei *H. Hertz*, Principien der Mechanik (1894) § 560 und *L. Boltzmann*, Prinz. d. Mechanik Bd. *II* (1904). Sie verdankt ihren Ursprung dem Umstand, daß sowohl in den ältesten Versuchen einer rein-mechanischen (nicht-statistischen!) Deutung des II. Hauptsatzes [*L. Boltzmann*: Üb. d. mechan. Bedeut. d. II. H. S. Wien. Ak. *53*, 195, 1866; zur Priorität der Auffind. d. Bezieh. zw. II. H. S. u. Prinz. d. kleinst. Wirk. — Ann. d. Phys: *143*, 211, 1871 — siehe Abh. Bd. I. — *R. Clausius* Ann. d. Phys. *142*, 458, 1870] als auch in den „Monocykel-Analogieen" zum II. H. S. [*H. v. Helmholtz* (1884) Wiss. Abh. III S. 119—202; *L. Boltzmann* (1884—85) Wiss. Abh. III S. 122—181; „Prinz. d. Mechan." Bd. II § 51] gerade derartige Beeinflussungen zur Abbildung der adiabatischen Prozesse in der Thermodyn. verwendet wurden.

[37]) Analog wie $i \equiv \varepsilon/\nu$ bei der *spezielleren* adiabatischen Transformation von einer Sinusbewegung $\nu$ nach einer Sinusbewegung $\nu'$ invariant geblieben war.

Invariante für Systeme beliebig *vieler Freiheitsgrade*, falls deren Bewegungen *periodisch* sind und während der adiabatischen Transformation *periodisch bleiben* (mit im allgemeinen veränderter Periodizitätsfrequenz $\nu$). Für das über eine Periode genommene *„Wirkungsintegral"* ließ sich nämlich die Aussage ableiten[28]):

$$\oint 2\,T\,dt = \frac{2\,\overline{T}}{\nu} \quad \ldots\ldots \quad (13$$

ist „adiabatisch invariant". Da für einen sinoidalen Resonator der zeitliche Mittelwert der kinetischen Energie $\overline{T}$ gleich dem der potentiellen Energie und folglich $\varepsilon = 2\,\overline{T}$ ist, so ist hier $\frac{2\,T}{\nu} = \frac{\varepsilon}{\nu}$, und die adiabatische Invariante (13 erfüllt also die obengenannte Forderung β). Somit nimmt (12) die Form an:

$$I \equiv \frac{2\,\overline{T}}{\nu} = n\,h \quad (n = 0, 1, 2, \ldots.) \quad \ldots \quad (14$$

oder auch

$$I \equiv \oint p\,dq = n\,h \quad \ldots\ldots \quad (15$$

denn für Systeme von einem Freiheitsgrad gilt ja:

$$\int 2\,T\,dt = \int p\,q\,dt = \int p\,dq$$

*Somit folgte aus der Adiabatenhypothese: Plancks* Quantenvorschrift (10) für *Sinusbewegungen* ist auch schon die Quantenvorschrift für alle *allgemeineren Bewegungen von einem Freiheitsgrad*, die aus den ersteren adiabatisch erzeugt werden können.

Schon bei der Anwendung auf sehr einfache Fälle traten übrigens eigentümliche Schwierigkeiten hervor[29]). Es handelte sich z. B. um die Sicherstellung der Quantenbedingungen für die Rotationsbewegungen eines starren Moleküls[30]), das sich *kraftfrei* um eine feste Achse drehen kann. Man konnte zunächst ein etwas allgemeineres System ins Auge fassen: einen starren Dipol, der um eine feste Achse drehend in einem *orientierenden Feld* aufgehängt ist. Je nachdem man das Produkt $D$ aus Dipolmoment und Feldstärke genügend klein oder genügend groß wählt, ist man dann jeweils beliebig nahe einem der beiden Grenzfälle: sinoidal schwingendes Pendel (für das die Quantenbedingungen schon bekannt waren) und „kraftfreier Rotor" (für den die Quantenbedingungen abgeleitet werden sollten). Geht man von einem sehr großen $D$-Wert aus, und zwar z. B. von der „quantös erlaubten" Sinuspendelung $\frac{\varepsilon}{\nu} = 5\,h$, so gelangt man durch unendlich langsame Abschwächung von $D$ zunächst zu *nicht-sinoidalen* Pendelungen endlicher Schwingungsweite, und soweit handelt es sich in der Tat um eine adiabatische Transformation. Bei weiterer Abschwächung von $D$ nähert sich aber die Pendelung der *asymptotischen* Bewegung, welche die Grenze zwischen den Pendelungen und *Rundlaufbewegungen* bildet. Ein *adiabatischer* Durchgang durch diese Grenzbewegung ist aber unmöglich[31]), weil ja bei Annäherung an sie die Periode unbegrenzt wächst und also nicht mehr die Bedingung erfüllt werden kann, daß die Veränderung des $D$ „unendlich langsam, verglichen mit den inneren Zustandsänderungen des Systems", erfolge.

§ 7. Der Begriff der adiabatischen Invarianz bewährte sich übrigens nicht nur für die *Festlegung* der Quantenbewegungen, sondern auch für die Frage nach ihren *„Gewichten"* („Wahrscheinlichkeiten a priori"). Es ließ sich nämlich das Resultat, das bei der Analyse des Verschiebungsgesetzes betreffs der Gewichtsfunktion $\gamma(\nu, \varepsilon)$ allein für Sinusbewegungen abgeleitet worden war — siehe Gl. (6) —, auf allgemeine Bewegungen ausbreiten[32]): Für die Gültigkeit der Boltzmannschen Relation:

$$\frac{\delta\,Q}{T} \equiv \frac{\delta\,E + \delta\,A}{T}\,k = \delta \log W \quad \ldots \quad (16$$

ist hinreichend und notwendig[33]), daß die *Gewichtsbelegung des „μ-Raumes" adiabatisch invariant* sei.

Beispiel: Galt als feststehend, daß für *sinoidale* Bewegungen 1) allein die Bewegungen (9) = (12) ein von Null verschiedenes Gewicht besitzen, und zwar 2) für alle Quantenstufen $n = 0, 1, 2, \ldots$, ein und dasselbe Gewicht, so übertrug sich diese Aussage unverändert auf die *allgemeineren* Bewegungen, die aus ihnen adiabatisch erzeugt werden können.

§ 8. In den Jahren 1915 und 1916 entwickelten unter dem Anstoß der Bohrschen Atomtheorie *Wm. Wilson, Planck, Sommerfeld, Epstein* und *Schwarzschild* die Quantenvorschriften für eine sehr umfangreiche Klasse mit mehreren ($s$) Freiheitsgraden; nämlich für die Bewegungen „mehrfach periodischer" Systeme mit einem „Periodizitätsgrad" $u \leq s$[33]), d. h. Bewegungen, die sich in $u$ fache Reihen von harmonischen Schwingungen auflösen lassen; bei denen also die kartesi-

---

[28]) *P. Ehrenfest* [„D" 1913]. Gl. (13) ergab sich als direkte Folgerung aus einem Variationstheorem, welches *Boltzmann* und *Clausius* in Verallgemeinerung des „Prinzipes der variierenden Wirkung" abgeleitet und für mechanische Analogien zum II. H. S. verwendet hatten. Siehe *Boltzmann* Mechanik Bd. II § 48 und die in Fußnote 26) genannten Arbeiten.

[29]) *P. Ehrenfest* [1913 „D"] und [1916 „F"]. — Vgl. hierzu und zum „Beispiel" am Ende von § 8 die tiefgehenden Untersuchungen von *Bohr*, die in den Fußnoten 46, 49, 54 zitiert werden.

[30]) *P. Ehrenfest* [1913 „C" und „D"]. Die versuchsweisen Ansätze von *H. A. Lorentz* Solvay-Kongreß (1911) p. 477 und *N. Bjerrum* Nernst-Festschrift (Halle 1912) bedurften einer kleinen Veränderung und näheren Begründung.

[31]) *P. Ehrenfest* [1914 „E"]. — Es sei übrigens auf eine eigentümliche Besonderheit der Hohlraumstrahlung hingewiesen, welche die „wahrscheinlichsten Zustände" anderer Systeme *im allgemeinen nicht* besitzen: sie geht bei adiabatischer Kompression stets durch „wahrscheinlichste" Zustände hindurch (d. h. bleibt „schwarz"), gleichgültig, ob man — durch Einschließen eines „Stäubchens Kohle" in den Spiegelhohlraum — einen Energieaustausch zwischen den verschiedenen Freiheitsgraden des Hohlraumes ermöglicht oder es auch unterläßt. — Siehe *P. Ehrenfest* [1913 „D" § 4] und [1916 „F" § 8 Bem. B].

[32]) Falls die Moleküle mehrere Freiheitsgrade besitzen, so einige Einschränkungen für die „Notwendigkeit".

[33]) Die Terminologie ist hier im Anschluß an *Bohr* [„Grundpostul."] §§ 2, 3, gewählt.

schen Koordinaten der Systempunkte durch Fourierreihen der Form:

$$\xi = \sum C_{\tau_1 \dots \tau_u} \cos 2\pi ([\tau_1 \omega_1 + \dots . + \tau_u \omega_u] t + \gamma_{\tau_1 \dots \tau_u}) \quad . . (17$$

darstellbar sind. — Gegenüber jeder neuen Ausbreitung der Quantenvorschriften ergab sich natürlich die Frage: ist sie in Übereinstimmung oder in Widerspruch mit der Adiabatenhypothese? — Vor allem ließ sich nun zeigen[34]): In den Quantenvorschriften, die *Sommerfeld* für den „radialen" und „azimutalen" Impuls einer *Zentralkraftbewegung* gegeben hatte:

$$\oint p_r \, \mathrm{d}\, r = n_1 \, h \quad . . . . . (18a$$

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi \, \mathrm{d}\, \varphi = 2\pi p_\varphi = n_2 h \quad . . . . (18b$$

waren die linken Seiten in der Tat invariant gegenüber adiabatischen Veränderungen der Form $f(r)$ dieser Zentralkraft. — Auch traten hier schon scharf die Schwierigkeiten hervor, auf die man im allgemeinen stößt, wenn man adiabatisch durch eine „Degeneration" des Systems hindurchzugehen versucht[35]).

Beispiel: Von der *anisotropen Lissajous*bewegung eines Massenpunktes im Potentialfeld

$$\Phi = \frac{1}{2} (\nu_1^2 x_1^2 + \nu_2^2 x_2^2)$$

mit den bekannten Quantenvorschriften

$$\frac{\varepsilon_1}{\nu_1} = n_1 h, \quad \frac{\varepsilon_2}{\nu_2} = n_2 h,$$

ausgehend, gelangt man durch unendlich langsame Änderung der Parameter $\nu_1$, $\nu_2$ zur „Degeneration" $\nu_1 = \nu_2 = \nu$ mit dem *isotropen* elastischen *Zentral*kraftfeld:

$$\Phi = \frac{\nu}{2} (x_1^2 + x_2^2) = \frac{\nu r^2}{2}$$

und weiter durch unendlich langsame Verformung zu einem *allgemeinen Zentral*kraftfeld $\Phi = f(r)$. Auf diesem Weg würde man aber im allgemeinen zu Zentralkraftbewegungen gelangen, die die Quantenbedingung ((18 b) für das Flächenmoment verletzen. Falls nämlich $\nu_1$ und $\nu_2$ schon beinahe gleich geworden sind, so erfolgt die Bewegung in einer Lissajousfigur, die ein Rechteck mit Seiten parallel $x_1$ und $x_2$ überall dicht ausfüllt, wobei das Flächenmoment außerordentlich langsam zwischen Null (Bewegung beinahe exakt längs einer Diagonale des Rechteckes) und gewissen positiven und negativen Extremweiten (Bewegung längs der flächengrößten Ellipse, die dem Rechteck eingeschrieben ist) hin- und herschwankt. Und da diese eigenartigen „Schwebungen" unbegrenzt langsamer erfolgen, je näher man der Isotropie $\nu_1 = \nu_2$) kommt, so bleibt unbestimmt, mit welchem Wert des Flächenmomentes man in der Isotropie landet. Dieser zufällige Wert bleibt dann aber weiter beim Übergang zum allgemeinen $\Phi = f(r)$ schon erhalten.

*§ 9.* Die Vermutung[37]), daß auch noch in *Epsteins* Quantenvorschrift:

$$\oint p_1 \, \mathrm{d}\, q_1 = n_1 h, \dots . \oint p_s \, \mathrm{d}\, q_s = n_s h \quad . (19$$

für Systeme mit $s$ „separierbaren" Koordinaten $q_1 \dots q_s$ die linken Seiten adiabatisch invariant sind, erforderte zu ihrem Beweise schon schwierigere mathematische Hilfsmittel. Dieser Beweis gelang *J. Burgers*[38]), und zugleich zeigte er: Die zu den Winkelvariabeln (*Bohr*: „uniformisierenden Variabeln"):

$$w_r = \omega_r t + \delta_r \ (r = 1, 2 \dots ., u) \quad . . . (20$$

eines „mehrfach periodischen" Systems (Gl. 17) „konjugierten Momente" $I_1, I_2, \dots, I_u$ lassen sich stets so auswählen[39]), daß sie adiabatisch invariant sind, und diese Auswahl macht erst die Schwarzschildschen Quantenvorschriften:

$$I_1 = n_1 h, \dots, I_u = n_u h \quad . . . . . (21$$

zu *bestimmten* Festsetzungen, und diese Festsetzungen stehen dann also mit der Adiabatenhypothese in Einklang.

Hier traten in noch allgemeinerer Form die Schwierigkeiten hervor, die sich beim Versuch eines adiabatischen Durchgangs durch eine Degeneration einstellen können.

*§ 10.* Eine weitgehende Klärung und ganz außerordentliche Vertiefung erfuhr die Theorie der adiabatischen Transformation durch *Bohrs* große Arbeit von 1918[40]) und durch die Arbeit, die er kürzlich (1922) über die Grundpostulate der Quantentheorie publiziert hat[41]).

Schon im Jahre 1913 — im Teil III seiner epochalen Arbeit „Über die Konstitution von Atomen und Molekülen" — hatte sich *Bohr* einer adiabatischen Transformation bedient[42]): Er denkt ein Wasserstoffmolekül durch allmähliches Zusammenrücken zweier neutraler Atome entstanden und behandelt diesen Prozeß, der sehr langsam gegen den Umlauf der Elektronen erfolgen soll, nach der klassischen Mechanik (analog: H + He, He + He). — Und in einer Arbeit, die schon 1916 im Korrekturbogen vorlag, aber nur erst 1921 publiziert wurde[43]), verwertete *Bohr* die von mir für periodische Systeme nachgewiesene adiabatische Invarianz von $\frac{2T}{\nu}$ zur Behandlung einer Reihe von sehr interessanten Einzelfragen. Besonders hervorheben möchte ich die schöne Bemerkung über die adia-

[34]) *P. Ehrenfest* [1916 „F"] § 7.

[35]) Vergleiche hierzu die Untersuchungen von *Bohr*, die in den Fußnoten (54, 55) zitiert werden.

[36]) *P. Ehrenfest* [1916 „F" § 9].

[37]) *P. Ehrenfest* [1916 „F" Schlußbemerkung].

[38]) *J. Burgers*, Adiabat. Invarianten bij mechan. Systemen I, II, III Versl. Akad. Amsterd. *25* (1917), S. 849, 918, 1055 = Proc. Amsterd. *20* (1917), 149, 158, 163. = Ann. d. Ph. *52* (1917), 195. — *J. Burgers*, Het atoommodel van Rutherford-Bohr (Dissert. Leiden 1918), Hoofdst. VI. — *G. Krutkow*, Bijdrage tot de theorie der adiabat. Invar. Versl. Akad. Amsterd. *27* (1918), 908 = Proc. Amst. *21* (1918), 1112.

[39]) *J. Burgers* lc. III. Vgl. dazu *N. Bohr* [„Grundpostul."], § 2 „Beding. III" und Fußnote 2 auf S. 131.

[40]) *N. Bohr*, „Qu. d. L.".

[41]) *N. Bohr*, „Grundpostul.".

[42]) *N. Bohr*, „Abhandl. über Atombau" Vieweg 1921, Abh. III, § 4.

[43]) *N. Bohr*, „Abh. X", § 1.

batische Reorganisation der Elektronenbewegungen im Falle γ-strahlungsfreier radioaktiver Umsetzungen[44]). Hier dehnt *Bohr* auch den Beweis für die adiabatische Invarianz von $\frac{2T}{\nu}$ auf den Fall relativistisch veränderlicher Massen aus[45]) und beleuchtet näher die in § 6 erwähnte Schwierigkeit beim überschlagenden Pendel[46]).

Zunächst bevorzugte *Bohr* die Bezeichnung „Prinzip der mechanischen Transformierbarkeit"[47]) vor der kürzeren: „Adiabatenprinzip". Dadurch sollte vor allem dem möglichen Mißverständnis vorgebeugt werden, als handle es sich etwa um ein thermodynamisch-statistisches Prinzip[48]). Überdies wurde durch diese Bezeichnung der Nachdruck darauf gelegt, daß nach diesem Prinzip die *Quantensysteme unter gewissen Umständen quasi-klassisch reagieren*, d. h. so, *als ob* sie der klassischen Mechanik gehorchen, wenn man sie nämlich genügend glatten, geduldig-behutsamen äußeren Einflüssen unterwirft — eben den „adiabatischen"; daß sie aber anderseits ihre Quantenkrallen zeigen *dürfen* und (im allgemeinen) zeigen *sollen*, sobald die Beeinflussung nicht mehr genügend geduldig-behutsam erfolgt. Und *Bohr* läßt uns sehen[49]), daß dieser letztere Fall vorliegt, sobald man durch eine noch so langsame Veränderung der Bewegungsbedingungen — also z. B. des äußeren Kraftfeldes — aus einer „Degeneration" mit bestimmtem „Periodizitätsgrad" $u$ heraustretend zu einer geringeren Degeneration mit höherem Periodizitätsgrad $u'$ übergeht: Die Fourierdarstellung (17) der Bewegungen des Systems, die zunächst durch $u$ uniformisierende (Winkel-) Variable $W_1, W_2, \ldots, W_u$ (siehe Gl. 20) erfolgte, erfordert nun noch weitere Winkelvariablen $W_{u+1}, \ldots, W_{u'}$, deren Änderungsgeschwindigkeiten $\omega_{u+1}, \ldots, \omega_{u'}$ in der nächsten Umgebung der Degeneration außerordentlich klein sind. Da also die neu hinzukommenden Periodizitätsgrade zunächst als unendlich langsame Schwingungen auftreten[50]), so ist es unmöglich, die Veränderung des äußeren Kraftfeldes — im Sinne des Adiabatenprinzips — „unendlich langsam, verglichen mit den inneren Bewegungen des Systems" stattfinden zu lassen. Demgemäß verlangt *Bohr*[51]), daß in diesem Fall das System im allgemeinen nicht mehr quasi-klassisch reagiere, sondern sich „*unmechanisch*" auf die Quantenbedingungen

$$I_{u+1} = n_{u+1}\,h,\ I_{u+2} = n_{u+2}\,h, \ldots,\ I_{u'} = n_{u'}\,h$$

einstelle, die die neu hervortretenden langsamen Schwingungen — zu den neuen Winkelvariabeln $w_{u+1}, w_{u+2}, \ldots, w_{u'}$ gehörig — mit sich bringen.

Damit vollzog *Bohr* einen Schritt, dessen Bedeutsamkeit für die Weiterentwicklung der Quantentheorie wohl erst nur in der Zukunft in vollem Umfang überblickbar sein wird. — *Bohr* stellt hier auch einen vielversprechenden Kontakt zwischen Adiabaten- und Korrespondenzprinzip her[52])! Denn durch sein Korrespondenzprinzip läßt sich ja *Bohr* leiten, wenn er nachdrücklich und schließlich siegreich gegenüber anderer Meinung die Auffassung verteidigt, daß die Anzahl der Quantenbedingungen eines Systems nicht etwa immer gleich der Anzahl seiner Freiheitsgrade ($s$), sondern stets gleich seinem „Periodizitätsgrad" ($u$) sei[53]). Hier beim unendlich langsamen Herausgehen aus einer Degeneration treten also im Sinne des Korrespondenzprinzips zugleich mit den neuen langsamen Schwingungen auch die neuen Quantenzahlen $n_{u+1}, n_{u+2}, \ldots, n_{u'}$ auf, deren Veränderungen Übergangsprozesse bezeichnen, die gerade jenen neuen Schwingungen „korrespondieren".

*§ 11.* Die hier angedeuteten, bahnbrechenden Ideen hat *Bohr* mit Hilfe der Störungsrechnung in voller Allgemeinheit entwickelt[54]) und auf wichtige Beispiele von Degenerationen[55]) wie auch auf das oben in § 4 und § 7 berührte Problem der *„adiabatischen Invarianz der statistischen Gewichte*[56]) angewendet[57]).

Diese Betrachtungen gehören wohl — es sei die Unbescheidenheit solchen Urteilens verziehen! — zu dem Tiefsten und zugleich Schönsten, was

[44]) Ebenda, S. 131.
[45]) S. 131, 132.
[46]) Fußnote 3), S. 127.
[47]) *N. Bohr*, „Qu. d. L.", S. 9. — *N. Bohr*, Geleitwort", S. XIII.
[48]) *N. Bohr*, „Qu. d. L.", S. 9, Fußnote. — In seinen letzten Arbeiten akzeptiert aber *Bohr* die kürzere Bezeichnung „Adiabatenprinzip". — Siehe *N. Bohr*, „Grundpostul.", S. 131, Fußnote 1.
[49]) *N. Bohr*, „Qu. d. L.", S. 29.
[50]) Vgl. oben das „Beispiel" am Ende von § 8.
[51]) *N. Bohr*, „Q. d. L.", S. 31; ferner „Geleitwort", S. XV—XVI, und „Grundpostul.", S. 132 u. S. 146.
[52]) *N. Bohr*, „Geleitwort", S. XVI oben; „Grundpostul.", S. 146 oben.
[53]) *N. Bohr*, „Q. d. L.", S. 23 Fußnote, 26—27, 88, 105, 119; „Geleitwort", S. XV!; „Grundpostul.", S. 120 Gl. (A), 127, 145—146.
[54]) Siehe besonders *N. Bohr*, „Q. d. L.", S. 29—33, 58—88(!); „Grundpostul.", S. 123—135.
[55]) *N. Bohr*, „Q. d. L.", S. 101, 110, 119; „Grundpostul.", S. 149 Fußnote über die „räumliche Quantelung bei dem wunderbaren Experiment von *O. Stern* und *W. Gerlach*".
[56]) *N. Bohr*, „Q. d. L.", S. 11, 34—37, 107 (Fußnote!!), 133 (Fußnote!!); „Grundpostul.", S. 135—137, 138 (!!). Ganz besonders zu beachten sind hier *Bohrs* Bemerkungen über die Gewichte im Falle von Degeneration und über das Ausgeschlossensein solcher stationärer Bewegungen, welche sich adiabatisch in solche Bewegungen überführen lassen, für welche es feststeht, daß sie das *Gewicht Null* besitzen — siehe die durch (!!) gekennzeichneten Stellen. *Bohr* hat — siehe „Grundpostul.", S. 136 Fußnote — meinen Beweis für die „adiab. Invar. d. Gewichte" [1914 „E"] dadurch vereinfacht, daß er sich von vornherein auf *diskrete* stationäre Zustände beschränkt. *Bohrs* Ideen über *nicht völlig scharfe Festlegung von stationären Bewegungen* [„Q. d. L.", S. 69, 70, 85, 139, 140; „Geleitwort", S. XVI—XVII (!!); „Grundpostul.", S. 127 unten, 134, 151—152] werden aber vielleicht gelegentlich ein Zurückgreifen auf meine umständlichere Betrachtung *kontinuierlicher* Gewichtsverteilungen nötig machen.
[57]) Beachte *Bohrs* interessante Verwertung adiab. Transformationen für die Festlegung des Begriffes Energiedifferenz verschiedener station. Bewegungen „Q. d. L.", S. 10; „Grundpost.", S. 133.

wir bisher überhaupt über die Grundlagen der Quantentheorie besitzen. Und schon läßt *Bohr* uns ahnen, wie der Weg weiter führen soll zu einem „*Prinzip der Existenz und Permanenz der Quantenzahlen*[38]), dessen Gültigkeit nicht mehr an die Beschränkung gebunden sein soll[39]), daß *alle* Bewegungen des betrachteten Systems „mehrfach periodisch" sind!

---

## Das Korrespondenzprinzip und der Schalenbau des Atoms.

*Von H. A. Kramers, Kopenhagen.*

*Die Stellung des Korrespondenzprinzips innerhalb der Bohrschen Theorie.*

Die Versuche über die Streuung der α-Strahlen in Materie hatten in der Rutherfordschen Theorie des Kernatoms eine überaus einfache und natürliche Erklärung auf Grundlage der klassischen Elektrizitätslehre bekommen. Das Rutherfordsche Modell bekam sodann eine überzeugende Stütze durch die einfache physikalische Deutung, die es der Ordnungszahl der Elemente innerhalb der Reihe des natürlichen Systems, der sogenannten Atomnummer, zu geben imstande war. Diese Deutung, nach der die Atomnummer der Zahl der positiven Elementarladungen auf dem Kerne gleich ist, führte zu der wohl zuerst von *Bohr* klar erkannten Auffassung, daß die Eigenschaften der Stoffe in zwei scharf getrennte Gruppen zerfallen: solche, die nur durch die Kernladungszahl bestimmt sind, und zu denen alle physikalischen und chemischen Eigenschaften gehören, mit Ausnahme von solchen, die sich auf Gewicht und Radioaktivität beziehen, und solche, die durch die Einzelheiten des Kernbaus bedingt sind, und denen wir eben im Gewicht der Atome und in ihren radioaktiven Eigenschaften begegnen[1]). Das Ziel der Bohrschen Theorie besteht nun bekanntlich darin, an der Hand dieser Auffassung zu einem näheren Verständnisse der beobachteten Abhängigkeit der Eigenschaften der Elemente von der Atomnummer zu gelangen. Die große Schwierigkeit, die sich zunächst der Erreichung dieses Zieles entgegenstellte, war die Erkenntnis der Unzulänglichkeit der Gesetze der klassischen Elektrodynamik und Elektronentheorie zur Beschreibung der Vorgänge im Atom. Besonders der Stabilität der Atome, die sich wohl in direktester Weise in den Tatsachen der Chemie kundgibt, und der Aussendung von scharfen Spektrallinien durch das Atom standen diese Gesetze ratlos gegenüber. Um der Natur gerade in diesen zwei Punkten gerecht zu werden, stellte *Bohr*, in Anlehnung an die Begriffe der von *Planck* geschaffenen Quantentheorie, seine zwei Grundpostulate auf, deren Formulierung von *Bohr* jetzt in etwa folgender Weise angegeben wird:

1. Unter den denkbaren möglichen Bewegungszuständen eines Atoms gibt es eine diskrete Mannigfaltigkeit von Zuständen, den sogenannten *stationären Zuständen*, von denen angenommen wird, daß die Bewegung der Teilchen in bedeutendem Umfange die klassischen mechanischen Gesetze befolgt. Diesem Umstand zum Trotze kommt dem Atom in diesen Zuständen eine mechanisch unerklärbare Stabilität zu, in solcher Weise, daß eine bleibende Änderung des Atoms nur durch einen vollständigen Übergang von einem stationären Zustand zu einem anderen zustande kommen kann.

2. Während im Widerspruch zur klassischen elektromagnetischen Theorie keine Ausstrahlung in den stationären Zuständen selbst auftritt, kann ein Übergang von einem stationären Zustand zu einem anderen mit geringerem Energieinhalt unter Aussendung von elektromagnetischer Strahlung stattfinden. Diese Strahlung besitzt sehr nahe dieselbe Beschaffenheit wie diejenige, die nach der klassischen Theorie von einem harmonisch schwingenden Oszillator ausgesandt wird. Die Frequenz $\nu$ der Schwingung hängt mit der ausgestrahlten Energiemenge $\Delta E$ durch die *Frequenzbedingung*

$$h\nu = \Delta E \quad \ldots\ldots\ldots (1$$

zusammen, wo $h$ die Plancksche Konstante bedeutet.

Im Einklang mit den Kirchhoffschen Strahlungsgesetzen kann der Zurückgang aus einem stationären Zustand zu einem anderen mit größerem Energieinhalt unter Einfluß eines äußeren Strahlungsfeldes (Absorption) nur dann vor sich gehen, wenn im Felde Strahlung anwesend ist, deren Frequenz mit $h$ multipliziert, der Energievermehrung des Atoms beim Prozesse gleich ist.

Die Abweichung von den Gesetzen der klassischen Elektronentheorie ist offenbar und wird besonders unterstrichen durch die von *Einstein* in seiner Ableitung der Planckschen Strahlungsformel hervorgehobene Konsequenz der Postulate, nach welchen das Vorkommen der Strahlungsübergänge als durch Wahrscheinlichkeitsgesetze geregelt angesehen werden muß. Diese Abweichung hat manchen Physikern, *Bohr* selbst vielleicht am meisten, zu vielen Sorgen Anlaß gegeben;

[38]) *N. Bohr*, „Grundpostul.", S. 135.

[1]) Vgl. den Artikel von Professor *v. Hevesy* in diesem Hefte.

[39]) Ebenda, S. 133—134. Die Betrachtungen, die *Bohr* dort entwickelt, lassen uns hoffen, daß die Quantensysteme eine besondere Vorliebe und Begabung dafür besitzen, mathematischen Komplikationen zu entschlüpfen. Möge doch *Bohr* auch hierin wieder Recht behalten: das gäbe eine Erlösung der Quantentheorie von der Hegemonie der Integrationsvirtuosität!

nicht so sehr deshalb, weil es sich um ein Verlassen einer früheren Theorie handelt, sondern vielmehr weil sowohl bei der Formulierung der Postulate sowie bei der auf ihnen fußenden Atomtheorie (man denke z. B. an die Anwendung der Mechanik und des Coulombschen Gesetzes bei der Erklärung des Wasserstoffspektrums) doch immer in ausgedehntem Maße von den Begriffen jener verlassenen Theorie Gebrauch gemacht wird. Wie im Anfang betont, ist bei den Betrachtungen, die *Rutherford* zu seinem Bilde des Atombaus führten, die Anwendbarkeit jener Theorie vorausgesetzt; ohne sie wäre es sogar nicht möglich, Elektronen und Atomkerne zu definieren. Und was die Annahmen des zweiten Postulats über die Strahlung betrifft, so läßt sich leicht zeigen, daß diese geradezu im Widerspruche stehen zu dem Bilde, das der Deutung der Reflexions-, Dispersions- und Beugungsphänomene zugrundeliegt, also eben derjenigen Phänomene, die bei der experimentellen Bestimmung der Frequenz der Spektrallinien herangezogen werden. Besonders viel Anstoß gibt in dieser Beziehung die quantitative Frequenzbedingung, nach der die Frequenz der ausgesandten Strahlung nur durch den ausgesandten Energiebetrag bestimmt wird, und nicht durch die Frequenzen der intraatomistischen Bewegungen, wie es, unabhängig von speziellen Theorien, nach den klassischen physikalischen Ideen über Ausstrahlung zu erwarten wäre.

In dieser Nacht von Schwierigkeiten und Unwissenheit ist nun das von *Bohr* 1917 aufgestellte Korrespondenzprinzip ein Leuchtpunkt; ein heuristischer Gesichtspunkt, dessen Konsequenzen sich in gewissem Umfang haben prüfen und bestätigen lassen, und der uns „die Hoffnung vor Augen hält, daß wir die Quantentheorie einmal so zu gestalten und zu entwickeln vermögen, daß sie — dem grundsätzlichen Unterschied mit den klassischen Theorien zum Trotze — als eine rationelle Verallgemeinerung dieser Theorien erscheint". Damit ist nicht gemeint, daß das Korrespondenzprinzip etwa eine Brücke zwischen der Quantentheorie und der klassischen Theorie sei, denn eine Versöhnung zwischen beiden Theorien ist überhaupt nicht denkbar; das Korrespondenzprinzip besagt nur, daß in der Quantentheorie eine Korrespondenz zwischen intra-atomistischer Bewegung und ausgesandter Strahlung vorhanden ist, die eine weitgehende Analogie mit der in der klassischen Elektronentheorie auftretenden Korrespondenz zwischen der Bewegung elektrischer Teilchen und der von diesen ausgehenden Strahlung aufweist.

### *Geschichte und Formulierung des Korrespondenzprinzips.*

Der Anfang des Korrespondenzprinzips ist schon in *Bohrs* erster Abhandlung über Atombau aus dem Jahre 1913 zu finden, in Verbindung mit der Anwendung der Postulate zur Deutung des Wasserstoffspektrums, die ich hier als in ihren großen Zügen bekannt voraussetze. In dieser Abhandlung macht *Bohr* besonders aufmerksam auf den formalen Charakter der unmittelbaren Deutung, die auf Grundlage der Postulate von der durch die Balmersche Formel:

$$\nu = \frac{K}{n'^2} - \frac{K}{n''^2} \quad \ldots\ldots\ldots (2$$

($n'$ und $n''$ ganze Zahlen) ausgedrückten Gesetzmäßigkeit des Wasserstoffspektrums gegeben werden kann. Es werden ja dem Wasserstoffatom eine Reihe von stationären Zuständen eben in solcher Weise zugeschrieben, daß ihre numerischen Energiewerte, durch $h$ dividiert, mit den Spektraltermen $\frac{K}{n^2}$ des Wasserstoffspektrums zusammenfallen, und es war damals unsicher, wieviel Gewicht man dem Umstande beilegen dürfte, daß diese Energiewerte mit den anderen mechanischen Eigenschaften in der stationären Bahn in einer Weise verknüpft sind, die große Ähnlichkeit mit der ursprünglichen Planckschen Formel für die möglichen Energiewerte eines harmonischen Oszillators aufweist. Die wesentlichen Züge des Rutherfordschen Kernmodelles spielten sozusagen noch gar keine Rolle. Nun macht *Bohr* aber darauf aufmerksam, daß im Gebiete großer Quantenzahlen die Umlaufsfrequenzen des Elektrons im Anfangs- und im Endzustande eines Übergangsprozesses nur wenig voneinander verschieden sind und daß deshalb eine Möglichkeit vorhanden ist, in diesem Gebiete der klassischen physikalischen Forderung des Zusamenfalls der Frequenzen der Bewegung mit denen der ausgesandten Wellenbewegung gerecht zu werden. Bezeichnen wir die Umlaufsfrequenz des Elektrons mit $\omega$, so würde die klassische Strahlungstheorie die gleichzeitige Aussendung von Wellenzügen mit den Frequenzen $\omega$, $2\omega$, $3\omega$, . . . verlangen, entsprechend der Fourierauflösung der Bewegung eines Elektrons in einer elliptischen Keplerbahn um einen Kern. *Bohr* zeigt, daß die Frequenz der bei einem Übergang $n' \to n''$ ausgesandten Strahlung nun asymptotisch mit $(n' - n'')\,\omega$ zusammenfallen wird, d. h. eben immer mit einer der klassisch zu erwartenden Frequenzen, wenn die bekannte Relation:

$$K = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3} \cdot \frac{M}{M+m} \quad \ldots\ldots (3$$

($e$ und $m$ Ladung und Masse des Elektrons, $M$ Kernmasse) erfüllt ist, und sieht in dieser Überlegung die starke Stütze für die theoretische Richtigkeit dieser empirisch bestätigten Formel.

Die durch *Sommerfelds* Erklärung der Feinstruktur der Wasserstofflinien eingeleitete Weiterentwicklung der Quantentheorie zeigte bekanntlich, daß es in vielen Fällen, wo man es mit einer verwickelteren Bewegung als im Wasserstoffatom zu tun hat, möglich ist, mittels systematischer Methoden die stationären Zustände des Atoms (oder Moleküls) aus der Mannigfaltig-

keit der mechanisch möglichen Bewegungszustände auszuwählen. Es handelt sich in solchen Fällen immer um Systeme, wo diese Bewegungszustände gewisse Periodizitätseigenschaften aufweisen, und zwar so, daß die Bewegung der Teilchen in diskrete harmonische Oszillationen aufgelöst werden kann, in analoger Weise wie bei der einfach periodischen Bewegung des Elektrons im Wasserstoffatom. Nur treten hier anstatt *einer* Grundfrequenz im allgemeinen mehrere Grundfrequenzen $\omega_1, \omega_2, \ldots, \omega_s$, auf, so daß die Frequenz einer harmonischen Komponente in der Form $\tau_1 \omega_1 + \tau_2 \omega_2 + \ldots + \tau_s \omega_s$ geschrieben werden kann, wo $\tau_1, \tau_2, \ldots, \tau_s$ ganze Zahlen sind, die sowohl positiv wie negativ oder null sein können. Zu den einfachsten Beispielen von mehrfach periodischen Bewegungen gehören die *Lissajous* Bewegungen, die Zentralbewegung, die Bewegung des starren Kreisels usw. (auch Planetenbahnen, die periodischen säkularen Störungen unterworfen sind, gehören hierzu). Es zeigte sich nun ganz allgemein, daß für ein System, wo die Zahl der Grundfrequenzen, der sogenannte Periodizitätsgrad, gleich $s$ ist, die stationären Zustände durch $s$ ganze Zahlen $n_1, n_2, \ldots, n_s$ festgelegt sind, die den Grundfrequenzen zugeordnet sind. Diese Zahlen nennt man Quantenzahlen; die Angabe ihrer Werte setzt uns prinzipiell instand, die Energie des betreffenden stationären Zustandes zu bestimmen, und somit auch — unter Benutzung der Frequenzbedingung — die Frequenzen der Spektrallinien, die eventuell vom System ausgesandt werden können. *Bohr* zeigte nun, daß auch für ein solches verwickeltes System im Gebiete großer Quantenzahlen ein ähnliches Zusammenfallen auftritt, wie das oben beim Wasserstoffatom beschriebene. Es wird nämlich in diesem Gebiete die Frequenz der Strahlung, die bei einem Übergang von einem Zustande $n_1', n_2', \ldots, n_s'$ zu einem Zustande $n_1'', n_2'', \ldots, n_s''$ ausgesandt wird, asymptotisch mit der Frequenz $(n_1' - n_1'')\,\omega_1 + (n_2' - n_2')\,\omega_2 + \ldots + (n_s' - n_s'')\,\omega_s$ zusammenfallen, die einer der harmonischen Komponenten in der Bewegung angehört, und deshalb auch einem der Wellenzüge, deren Aussendung nach der klassischen Strahlungstheorie zu erwarten wäre.

Bei dem besprochenen Zusammenfall von Frequenzen handelt es sich nun aber offenbar nicht um eine asymptotische Übereinstimmung des Mechanismus der Ausstrahlung in der Quantentheorie und in der klassischen Theorie, denn es wird noch immer angenommen, daß ein Atom während eines Übergangsprozesses nur eine bestimmte Frequenz ausstrahlt. Eben dieser Umstand war für *Bohr* Anlaß, in jenem Zusammenfallen die Andeutung eines allgemeinen Gesetzes zu erblicken, des *Korrespondenzprinzips*, das auch im Gebiete kleiner Quantenzahlen Geltung hat, und das er folgendermaßen formuliert: Das Auftreten eines von Strahlungsaussendung begleiteten Übergangs zwischen zwei stationären Zuständen ist einer der harmonischen Oszillationen, in die die Bewegung der Teilchen (oder genauer: das elektrische Moment des Atoms) zerlegt werden kann, eindeutig zugeordnet. Diese Zuordnung fordert, daß die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines Überganges von der Amplitude der korrespondierenden harmonischen Komponente abhängt, und zwar so, daß im Gebiete großer Quantenzahlen die Intensität der pro Zeiteinheit ausgesandten Strahlung im Mittel dieselbe sein wird als nach der klassischen Elektrodynamik zu erwarten wäre. Die Polarisation der ausgesandten Strahlung wird eine ähnliche Analogie mit der klassischen Elektrodynamik aufweisen. So wird, wenn die korrespondierende harmonische Oszillation in allen Zuständen des Atoms eine lineare Schwingung parallel oder eine kreisförmige Rotation senkrecht zu einer festen Geraden ist, die Strahlung dieselbe Beschaffenheit besitzen wie die, welche von einem Elektron ausgesandt wird, das eine Oszillation dieser Art ausführt[2]).

*Einige Anwendungen des Korrespondenzprinzips.*

Die Dienste, die das Korrespondenzprinzip leistet, sind dreierlei. Erstens hat es in hohem Maße dazu beigetragen, die Quantentheorie der einfach und mehrfach periodischen Systeme (wir wollen sie mit *Bohr* kurz als „Periodizitätssysteme" bezeichnen) durchsichtiger zu machen und zu festigen. Zweitens hat es für solche Systeme zu Aussagen über das Vorkommen von Strahlungsübergängen und über die Beschaffenheit und Intensität der ausgesandten Strahlung geleitet, Fragen, die früher von der Seite der Quantentheorie vollkommen unbeantwortet blieben. Drittens ist es unentbehrlich als heuristisches Hilfsmittel bei Untersuchungen über solche Probleme, wo die Quantentheorie der Periodizitätssysteme versagt. Diesen letzten Punkt näher zu beleuchten, besonders was die neue Boursche Theorie der Atomstruktur und des periodischen Systems betrifft, ist der Zweck des folgenden Paragraphen. In diesem Paragraphen will ich kurz einige besonders wichtige Fragen, die zwei ersten Punkte betreffend, erwähnen.

Das Korrespondenzprinzip stellt den Zusammenhang zwischen der Mannigfaltigkeit der stationären Zustände und den Periodizitätseigenschaften der Bewegung in ein klares Licht. Vor allem sieht man einfach ein, wie die Zahl der die stationären Zustände beschreibenden Quantenzahlen der Anzahl der Grundfrequenzen gleich ist, die ausreicht, um die Frequenzen der harmonischen Komponenten der Bewegung zu beschreiben. Die mathematische Analyse der Theorie der Periodizitätssysteme zeigt, daß eine

[2]) Es scheint am zweckmäßigsten, das so formulierte Korrespondenzprinzip geradezu als Postulat (oder Axiom) aufzufassen, ganz analog den zwei Bohrschen Grundpostulaten.

solche Anzahl auch gerade ausreicht, um die Energie in den stationären Zuständen eindeutig festzulegen. So ist z. B. für Systeme, deren Bewegung rein periodisch ist (Wasserstoffatom, Planckscher Oszillator, rotierende Hantel) *eine* Quantenzahl erforderlich. Der Periodizitätsgrad kann der Zahl $f$ der Freiheitsgrade höchstens gleich sein. Ist er kleiner als diese Zahl ($s < f$), so nennt man das System entartet; ist er ihr gleich ($s = f$), so nennt man es nicht-entartet. Damit ein mechanisches System in aller Strenge ein Periodizitätssystem ist, ist das Vorhandensein von mindestens ebenso vielen eindeutigen die Zeit nicht enthaltenden Integralen der Bewegungsgleichungen („intégrales uniformes" bei Poincaré) erforderlich, als es Freiheitsgrade gibt. Gibt es $f + f'$ eindeutige Integrale, so ist der Periodizitätsgrad $f - f'$. Im allgemeinen ist ein mechanisches System also kein Periodizitätssystem. Hier ist es aber wichtig zu erwähnen, daß es eine große Klasse von Systemen gibt, die bis zu einer gewissen Approximation immer als mehrfach periodisch angesehen werden können, unabhängig davon, ob sie es in aller Strenge sind oder nicht. Es sind dies die sogenannten „gestörten Periodizitätssysteme", d. h. Periodizitätssysteme, wo die Teilchen noch einem zusätzlichen störenden Kraftfeld ausgesetzt sind, dessen Wirkung indessen klein ist verglichen mit der Wirkung der Kräfte im ungestörten System. Eben mit solchen Systemen hat man es in der Atomtheorie überaus oft zu tun. Die einfachsten Beispiele haben wir in einem Wasserstoffatom, das der Wirkung äußerer Kraftfelder ausgesetzt ist (Starkeffekt und Zeemaneffekt der Wasserstofflinien). In diesem speziellen Falle begegnet man dem Umstande, daß, während der Periodizitätsgrad des ungestörten Systems gleich 1 ist, die Wirkung des äußeren Kraftfeldes die Bewegung des Elektrons im Atom so beeinflußt, daß eine oder zwei neue Grundfrequenzen (in den genannten Beispielen nur eine) in der Bewegung des Atoms auftritt, nämlich die Frequenz, mit der sich die Stellung im Raume und im allgemeinen auch die Gestalt der Keplerbahn des Elektrons ändert (die große Achse der Bahn, deren Länge in den stationären Bahnen des ungestörten Atoms festgelegt war, erfährt bei den Störungen keine Änderungen). Diese neue Frequenz ist klein verglichen mit der Umlaufsfrequenz in der Bahn selbst und ist im allgemeinen der Intensität des störenden Kraftfeldes proportional[3]). Ihr Auftreten bedingt aber, wie aus dem Korrespondenzprinzip unmittelbar einleuchtet, das Auftreten einer neuen Quantenzahl bei der Festlegung der stationären Zustände, die zusammen mit der ursprünglichen Quantenzahl, die für die stationären Zustände des ungestörten Atoms maßgebend war, die Energie des Atoms festlegt. Bezeichnet man die letztere Quantenzahl, die sogenannte Hauptquantenzahl, mit $n$, und die neue Quantenzahl, die Nebenquantenzahl, mit $n_p$, so wird die Energie des Atoms sich aus zwei Teilen zusammensetzen. Der erste ist identisch mit der Energie in den stationären Zuständen des ungestörten Atoms und hängt also nur von $n$ ab; der zweite ist klein verglichen mit dem ersten und hängt außer von $n$ auch wesentlich von $n_p$ ab; er ist der Intensität des störenden Kraftfeldes proportional. Jeder Term des Wasserstoffspektrums erscheint also aufgespalten in eine Anzahl von wenig von einander verschiedenen Termen, den verschiedenen $n_p$-Werten entsprechend, und aus der Frequenzbedingung ergibt sich, daß jede Wasserstofflinie als in eine Anzahl von Komponenten aufgespalten erscheint.

Zur näheren Festlegung der stationären Zustände in der Anwesenheit des störenden Feldes hat *Bohr*, in enger Anlehnung an das Korrespondenzprinzip, die Methode der sogenannten „Störungsquantelung" ausgearbeitet, die gestattet, die hierher gehörigen Probleme, also auch den Starkeffekt und den Zeemaneffekt, in einheitlicher und eleganter Weise zu behandeln. Diese Probleme waren schon früher behandelt von *Epstein* und von *Schwarzschild*, was den Starkeffekt betrifft, und von *Sommerfeld* und von *Debye*, was den Zeemaneffekt betrifft, mittels der sogenannten Methode der Separation der Variablen, die in historischer Hinsicht eine große Rolle spielte und in mathematisch-technischer Hinsicht noch immer spielt.

Interessant ist, daß auch das Problem der Feinstruktur der Wasserstofflinien, die nach *Sommerfeld* durch die relativistische Abhängigkeit der Masse des Elektrons von seiner Geschwindigkeit eine natürliche Erklärung findet, nach der Methode der Störungsquantelung sich ungezwungen behandeln läßt. Die Abweichungen von der Newtonschen Mechanik, die durch die Massenveränderlichkeit des Elektrons bedingt sind, lassen sich ja einfach formal als von einem störenden zentralen Kraftfelde herrührend auffassen, dessen Wirkung bekanntlich darin besteht, daß die Elektronbahn unter Beibehaltung ihrer Gestalt eine regelmäßige langsame Präzession in der Bahnebene ausführt; die kinematische Bedeutung der Nebenquantenzahl $n_p$ kommt in diesem Falle darauf hinaus, daß in den stationären Zuständen das Verhältnis zwischen der kleinen und der großen Achse der Bahn gleich $n_p/n$ ist. Diese Auffassung hat physikalisch auch ihre tiefe Berechtigung, und zeigt vor allem, daß zur Erklärung des Wasserstoffspektrums, so wie es in der Balmerformel (2) uns entgegentritt, im Gegensatz zu einer vielfach in der Literatur verbreiteten Meinung wesentlich nur *eine* Quantenzahl, die Hauptquantenzahl, herangezogen werden soll. Es ist ganz richtig, daß zur Fest-

[3]) Beispiel: In der Anwesenheit eines homogenen magnetischen Feldes vollführt die Bahnebene des Elektrons eine gleichmäßige langsame Präzession um eine Achse durch den Kern parallel der Feldrichtung (Larmorpräzession).

legung der stationären Zustände des vollkommen ungestörten Wasserstoffatoms auch eine Nebenquantenzahl, die einen kleinen Einfluß auf die Energie hat, herangezogen werden soll. Unter den in Entladungsröhren vorhandenen Bedingungen sind die Atome aber, wenn nicht besondere Vorsorgen getroffen sind, stets kleinen störenden Kraftwirkungen unterworfen (elektrische Felder), deren Einfluß auf die Bewegung des Elektrons oft von derselben Größenordnung ist wie die der Massenveränderlichkeit. Demzufolge wird hier die Weise, in der Stellung und Exzentrizität der Bahn sich ändern, beträchtlich von der oben beschriebenen abweichen, während die große Achse der Bahn nur geringe kurzperiodische Schwankungen erfährt. In einem solchen kleinen störenden Kraftfelde ist deshalb keine Rede mehr von einer Festlegung der Exzentrizität der Bahn, wie sie im ungestörten Atom gilt. Dagegen wird die Quantenbedingung, die die große Achse der Bahn festlegt, nicht wesentlich modifiziert. Das Wasserstoffspektrum im großen und ganzen wird also nicht beeinflußt; nur die Feinstruktur hat mehr oder weniger ihren Charakter verloren, und die Linien sind mehr oder weniger verwischt[4]).

Das spezielle Problem z. B. des Einflusses eines homogenen elektrischen Kraftfeldes auf das Wasserstoffatom, im Falle, wo die elektrische Kraft so schwach ist, daß ihre Wirkung auf die Elektronbewegung von derselben Größenordnung wie die Massenveränderlichkeit ist (bei *Starks* Versuchen ist sie viel größer, und man kann, wie *Schwarzschild* und *Epstein* es taten, von der letzteren absehen), läßt sich vollkommen mittels der Bohrschen Methode der Störungsquantelung behandeln; es sind hier außer der Hauptquantenzahl zwei Nebenquantenzahlen erforderlich, dem Umstande entsprechend, daß die Bahnstörungen in diesem Falle von so verwickelter Art sind, daß zwei Grundfrequenzen in ihrer Beschreibung erforderlich sind.

Über die früheren Ergebnisse hinausgehend hat *Bohr* gezeigt, wie die Anwendung des Korrespondenzprinzips auf die Probleme der Feinstruktur, des Stark- und des Zeemaneffektes der Wasserstofflinien eine Fülle von Tatsachen zu erklären imstande ist. Erstens ermöglicht es, unter den denkbar möglichen Übergängen zwischen stationären Zuständen diejenigen herauszugreifen („Auswahlprinzip"), die wirklich unter Aussendung von Strahlung spontan verlaufen können, und auf Grund einer Betrachtung über die Beschaffenheit der korrespondierenden Schwingung in der Bewegung eindeutig auf die Polarisationseigenschaften der in verschiedener Richtung beobachteten Strahlung zu schließen. Ein Teil der so erhaltenen Resultate läßt sich auch aus Betrachtungen über die Erhaltung des Drehimpulses während eines Übergangsprozesses erzielen, wie diese 1918 unabhängig von *Bohr* und von *Rubinowicz* angestellt wurden. Zweitens mußte man erwarten, daß es durch eine Berechnung der Amplituden der korrespondierenden Schwingungen möglich sein sollte, jedenfalls abschätzungsweise etwas über die Intensität auszusagen, womit die verschiedenen Komponenten der Wasserstofflinien in den erwähnten Phänomenen erscheinen. Dieser Punkt wurde vom Verfasser näher in seiner Dissertation untersucht, und die Erwartung erwies sich als vollauf bestätigt. Besonders beim Starkeffekt der Wasserstofflinien, wo *Starks* Messungen eine sehr charakteristische Intensitätsverteilung über die verschiedenen Aufspaltungskomponenten ergeben hatten, gab die theoretische Abschätzung in überzeugender Weise Rechenschaft von den beobachteten Intensitäten. Die Rechnungen haben so gelehrt, daß sich die Bewegung im Atom bis in Einzelheiten im ausgesandten Spektrum abspiegelt, wenn auch diese Abspiegelung in vielen Fällen nicht ganz von derselben einfachen Art ist, wie die klassische Elektronentheorie sie verlangen würde. Sie ist aber, wie *Bohr* es ausdrückt, so genau als es mit den Postulaten vereinbar ist.

### *Das Korrespondenzprinzip und der Aufbau des Atoms.*

Bisher habe ich nur solche spezielle Anwendungen des Korrespondenzprinzips besprochen, die sich auf das Wasserstoffatom bezogen, wo nur ein einziges Elektron vorhanden ist. Bei der quantentheoretischen Behandlung von Atomen mit mehreren Elektronen stößt man aber sofort auf grundsätzliche Schwierigkeiten, deren Lösung vorläufig nur teilweise gelungen ist. Dies rührt vor allem daher, daß, wie sich in verschiedener Weise herausgestellt hat, die Wechselwirkung der Elektronen im Atom nicht in allen Einzelheiten mit Hilfe der mechanischen Gesetze beschrieben werden kann, und daß die Theorie der Periodizitätssysteme, bei der die Anwendbarkeit der Mechanik vorausgesetzt ist, versagt. Es scheint, als ob, grob ausgedrückt, die Bewegung jedes einzelnen Elektrons nur insoweit den mechanischen Gesetzen unterliegt, als es wie ein Elektron betrachtet werden kann, das sich in einem festen Kraftfeld bewegt, so ungefähr, wie es bei den Anwendungen der Quantentheorie auf das Waserstoffspektrum

[4]) Eng damit hängt zusammen, daß die Theorie des Wasserstoffspektrums in der Form, in der *Bohr* sie 1913 veröffentlichte, sich gar nicht, wie es oft dargestellt wird, auf die ausschließliche Betrachtung von Kreisbahnen beschränkte. Die Bahnen waren dort schon im allgemeinen elliptisch angesetzt, und in den stationären Zuständen war nur die Länge ihrer großen Achse, nicht aber die Exzentrizität festzulegen. Die Bedingung, daß in den stationären Bahnen der Drehimpuls des Elektrons einem Vielfachen von $h/2\pi$ gleichzusetzen sei, gilt, wie *Bohr* ausdrücklich bemerkte, nur für Kreisbahnen. Daß übrigens Kreisbahnen in den älteren Bohrschen Abhandlungen eine so große Rolle spielten, hatte seinen Grund darin, daß *Bohr* eine Theorie aufzubauen versuchte, worin in Atomen mit mehreren Elektronen diese sich in kreisförmigen Ringen bewegen. Hier schien die Kreisform der Bahnen vorgeschrieben, u. a. weil sonst die Bahn des einen Elektrons in das Bahngebiet anderer Elektronen übergreifen konnte.

der Fall war. Ein Versagen der Mechanik kann uns im allgemeinen natürlich nicht wundernehmen; im ersten Postulat treten die unmechanischen Züge des Atombaus schon in charakteristischer Weise zutage. So pflegt *Bohr* vor allem mit großem Nachdruck den Widerspruch mit der Mechanik hervorzuheben, der sich in den Versuchen von *Franck* und *Hertz* über den Zusammenstoß von bewegten freien Elektronen mit Atomen kundgibt. Überhaupt bildet die genaue Untersuchung der Begrenzung des Anwendungsgebietes der Mechanik innerhalb der Quantentheorie, bei der u. a. das *Ehrenfest*sche Adiabatenprinzip eine so wichtige Rolle spielt, eine sehr wichtige Aufgabe, mit der *Bohr* selbst sich außerordentlich viel beschäftigt hat.

Trotzdem hat, wie es vielen Lesern wohl bekannt sein wird, die Theorie auch bei Atomen mit mehreren Elektronen viele Tatsachen aufklären können; ihre Fruchtbarkeit hat sich vor allem gezeigt bei der Erklärung der wichtigsten Züge des Baues der Serienspektren und sodann bei der ungezwungenen Deutung, die *Bohr* vor ungefähr zwei Jahren von dem natürlichen System der Elemente gegeben hat, an die sich die Deutung der charakteristischen Röntgenspektren so nahe anschließt.

Was erstens die Serienspektren der Elemente betrifft, so hatte *Bohr* schon 1913 aus den allgemeinen Rydbergschen Gesetzen für diese Spektren folgern können, daß ihre Linien Übergängen zwischen stationären Zuständen entsprechen, bei denen die Bahn eines äußeren Elektrons, das jedenfalls im größten Teil seiner Bahn viel weiter vom Kerne entfernt ist als die übrigen, inneren Elektronen, endliche Änderungen erleidet, während die Bewegung des inneren Elektronensystems sich nicht ändert. *Sommerfeld* zeigte dann, daß es möglich war, von der Struktur der Serienspektren Rechenschaft abzulegen, indem man die Bewegung des äußeren Elektrons, des „Serienelektrons", mit der Bewegung eines Elektrons in einem zentralen Kraftfelde vergleicht. Bei einer solchen Bewegung sind die stationären Zustände, in ähnlicher Weise wie in der Theorie der Feinstruktur, durch zwei Quantenzahlen, eine Hauptquantenzahl $n$ und eine Nebenquantenzahl $k$ (oben mit $n_p$ bezeichnet), festgelegt, und es war möglich, die Serien von empirischen Spektraltermen in eindeutiger Weise den verschiedenen Werten der Quantenzahl $k$ zuzuordnen. Die Festlegung der Absolutwerte der Hauptquantenzahl innerhalb jeder Termserie stieß vorläufig jedoch auf gewisse Schwierigkeiten, die sich später als tief mit dem eigentlichen Wesen der Atomstruktur verknüpft erwiesen. Das Korrespondenzprinzip war nun imstande, eine überzeugende Stütze für die Richtigkeit der Sommerfeldschen Auffassung der Bewegung des Serienelektrons herbeizubringen. Erstens forderte es eine gewisse Begrenzung in den Übergangsmöglichkeiten zwischen stationären Zuständen, die darauf hinausläuft, daß nur solche Kombinationen zwischen zwei Spektraltermen im Spektrum auftreten können, für die die $k$-Werte um eins verschieden sind, weil für alle anderen Kombinationen keine korrespondierende Schwingung in der Bewegung des Serienelektrons auftritt. Diese Forderung ist in voller Übereinstimmung mit den allgemeinen Erfahrungen über die Serienspektren. Zweitens war das Prinzip imstande vorauszusagen, daß solche verbotene Kombinationen auftreten können, sobald das Atom einem elektrischen Felde ausgesetzt ist. Wie *Bohr* zeigte, wird das elektrische Feld nämlich solche Störungen in der Bewegung des Serienelektrons hervorrufen, daß harmonische Schwingungskomponenten in ihr auftreten mit Frequenzen, die früher nicht auftraten. Nach dem Korrespondenzprinzip besagt das aber nichts anderes, als daß unter dem Einfluß des Feldes jetzt auch die korrespondierenden Übergänge auftreten müssen. Daß das Korrespondenzprinzip auch Licht wirft auf die sogenannte Komplexstruktur, die die Linien vieler Serienspektren aufweisen (Dubletts, Tripletts usw.), sei hier nur nebenbei erwähnt. Man stößt bei diesem Problem, zu dessen erfolgreicher Behandlung mehrere Verfasser (*Sommerfeld, Landé*; vgl. besonders *Bohrs* Artikel im Kayser-Jubiläumsheft in den Annalen der Physik dieses Jahres) beigetragen haben, auf Schwierigkeiten, wo die Theorie der Periodizitätssysteme in bedeutendem Umfange versagt und wo das Korrespondenzprinzip eine unentbehrliche Richtschnur ist.

Dem allgemeinen Problem des Atombaus ist *Bohr* nun näher gekommen, indem er sich einen Prozeß denkt, wo ein neutrales Atom gebildet wird durch *sukzessive Einfangung und Bindung von Elektronen durch den positiven Atomkern unter Aussendung von elektromagnetischer Strahlung.* Ein solcher Prozeß wird in der Natur unter geeigneten Umständen wirklich auftreten können. Er zeigt eine allgemeine Ähnlichkeit mit dem, was nach der klassischen Elektronentheorie geschieht, wenn Elektronen nacheinander im Feld einer positiven Punktladung eingefangen werden, und wurde schon in *Bohrs* ältesten Arbeiten mit Vorliebe ins Auge gefaßt und näher untersucht[5]). Beim Einfangen des ersten Elektrons durch den Kern wird ein wasserstoffähnliches Spektrum ausgesandt mit dem Endresultat, daß das Elektron sich in einer einquantigen Bahn bewegt. Beim Wasserstoffatom ist damit die Bildung des neutralen Atoms zu Ende gebracht. Bei den anderen Atomen tut die Einfangung eines jeden folgenden Elektrons sich in der Aussendung eines Serienspektrums kund und ist jedesmal zu Ende gebracht, wenn das Serienelektron im

[5]) Man vergleiche die heuristische und in gewisser Hinsicht jetzt veraltete Betrachtungsweise im allerersten Anfang seiner Arbeit von 1913, die ihn sofort auf die diskrete Mannigfaltigkeit der stationären Zustände des Wasserstoffatoms führte.

Normalzustand angelangt ist[6]). In den optischen Serienbogenspektren sind wir Zeugen von dem letzten Abschnitt der Bildung des neutralen Atoms, wo von einem Kern mit der Kernladungszahl $N$ schon N—1-Elektronen eingefangen sind, und nun noch das letzte Elektron gebunden wird. In den sogenannten Funkenspektren sehen wir dagegen den vorletzten Abschnitt der Bildung des neutralen Atoms, wo nur N—2-Elektronen eingefangen waren und jetzt das (N—1)te Elektron an den Kern gebunden wird. Obgleich wir im allgemeinen bei keinem Atom mehr als die zwei letztgenannten Arten von Spektren kennen, darf man doch annehmen, daß bei allen Bindungsprozessen der erwähnten Art das äußere Elektron sich in einer Bahn bewegt, die einer Bahn in einem Zentralfelde sehr ähnlich ist, und die in den stationären Zuständen, die die verschiedenen Stufen der Bindung bezeichnen, in der oben erwähnten Weise in erster Linie durch eine Hauptquantenzahl $n$ und eine Nebenquantenzahl $k$ gekennzeichnet ist. Dies gilt auch für den Normalzustand, und so kommen wir zu der Auffassung, daß in dem schließlich fertig gebildeten Atom jedes der Elektronen, der allgemeinen Symmetrie des Kernatoms zufolge, sich in erster Näherung in einer durch zwei Quantenzahlen $n$ und $k$ gekennzeichneten Zentralbahn bewegt. Richten wir nur die Aufmerksamkeit auf die Hauptquantenzahl $n$, so sprechen wir von einer $n$-quantigen Bahn; wünschen wir sowohl den Wert von $n$ wie den von $k$ anzugeben, so sprechen wir kurz von einer $n_k$-Bahn.

Wir betrachten jetzt sogleich das allgemeine Bild des Baues des neutralen Atoms, das von *Bohr* vorgeschlagen wird und von dem eine schematische Darstellung in der Tabelle auf Seite 571 zu finden ist, und dem die rot-schwarz gedruckte Tafel als elementare Illustration dient[7]). Die Elektronenbahnen im neutralen Atom verteilen sich auf Gruppen, die, vom Mittelpunkt nach der Oberfläche des Atoms gerechnet, sich nach steigender Hauptquantenzahl anordnen. Die Elektronen jeder Gruppe sind auf Untergruppen verteilt, den verschiedenen Werten der Nebenquantenzahl entsprechend.

Die Figuren sind mit freundlicher Zustimmung des Verlages einem neulich erschienenen dänischen populären Buche über die Bohrsche Theorie entnommen[8]) und bilden die Reproduktion eines Auszugs von einigen an anderer Stelle nicht publizierten farbigen Tafeln, die *Bohr* zum Gebrauch bei seinen Vorlesungen hat herstellen lassen. Elektronenbahnen mit ungerader Hauptquantenzahl sind schwarz, solche mit gerader Hauptquantenzahl rot gedruckt. Im allgemeinen ist von jedem Elektron eine Bahnschlinge gezeichnet; die tatsächliche Bewegung setzt sich, außer bei den Kreisbahnen natürlich, aus einer unendlichen Folge solcher Schlingen zusammen, wobei jede Schlinge, verglichen mit der vorhergehenden, um einen bestimmten, oft recht großen Winkel gedreht ist. In den vielen Fällen, wo das betreffende Elektron in das innere Gebiet hineintaucht, ist der innere Teil der Bahnschlinge der Deutlichkeit wegen nicht gezeichnet. Wo es sich um Untergruppen von zirkularen Bahnen im Innern des Atoms handelt, ist oft nur ein einziger Kreis gezeichnet. Obgleich versucht ist, die Bahndimensionen einigermaßen richtig darzustellen, ist das Ganze doch nur als eine grobe Illustration zu betrachten. So ist, mit Ausnahme von Fällen, wo es sich um Kreisbahnen handelt, kein Versuch gemacht worden, die verschiedenen Stellungen der Bahnebenen im Raume, über die theoretisch übrigens noch nicht viel bekannt ist, näher anzugeben, sondern die Bahnschlingen sind in der Zeichnungsebene in übersichtlicher symmetrischer Weise angeordnet.

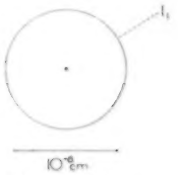
Der Gedanke, daß die Elektronen im Atom in Gruppen angeordnet sind, wurde ursprünglich von *J. J. Thomson* ausgesprochen, in Anlehnung an Betrachtungen über den periodischen Wechsel der Eigenschaften der Elemente im natürlichen System. Derselbe Gedanke wurde in den Arbeiten von *Kossel* (1916) und anderen in naher Verbindung mit den chemischen Tatsachen, besonders denjenigen, welche die Valenz betreffen, ausgearbeitet, ohne daß jedoch die spezifischen Eigenschaften des Kernatoms wesentlich herangezogen wurden. *Thomson* dachte sich immer ebene Ringkonfigurationen, und ein solches Bild versuchte bekanntlich *Bohr* schon im Jahre 1913 an der Hand der Quantentheorie für das Rutherfordsche Atommodell durchzuführen. Nach Analogie mit dem Normalzustand des Wasserstoffatoms wurde dabei immer angenommen, daß im Normalzustand alle Elektronen in einquantigen zirkularen Bahnen kreisen. Obgleich spätere Forscher den Gedanken einführten, im Normalzustand sollen auch höherquantige Elektronbahnen auftreten, ein Gedanke, der besonders sowohl durch *Moseleys* wie *Sommerfelds* und *Kossels* wichtige Untersuchungen über die Röntgenspektren nahegelegt wurde, enthielt er für *Bohr* anfänglich bedeutende Schwierigkeiten. Man drückte sich etwa so aus, im normalen Atom seien die verschiedenen „Bohrschen Kreisbahnen" vollständig besetzt; aber es war, im Lichte der Theorie des Wasserstoffspektrums, schwierig einzusehen, weshalb z. B. ein Elektron in einer zweiquantigen Bahn nicht in eine einquantige Bahn übergehen sollte. Unabhängig von der Frage nach den Quantenzahlen bringt das Bild der

[6]) Dies ist natürlich nicht so zu verstehen, daß bei dem Bindungsprozeß in einem einzigen Atom Wellenzüge mit allen Frequenzen, die dem bezüglichen Spektrum angehören, ausgesandt werden. Das gilt nur, wenn wir viele Atome betrachten; der Bindungsprozeß wird in den verschiedenen Atomen verschieden verlaufen, aber — im allgemeinen jedenfalls — das Endresultat, der Normalzustand, wird dasselbe sein.

[7]) Es sei hierbei besonders empfohlen, die Ausführungen in *Costers* Artikel nachzulesen.

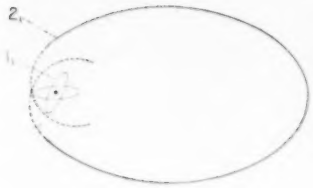
[8]) *Helge Holst* og *H. A. Kramers*, Bohrs Atomteori, Gyldendals Forlag, Köbenhavn 1922.

## Hauptzüge des Atombaues b

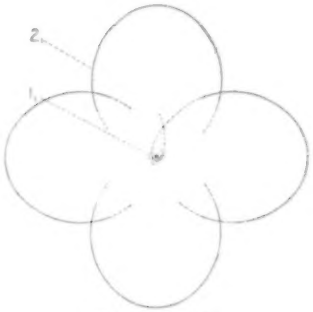



Wasserstoff (1).

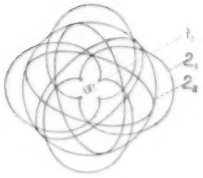
Helium (2).



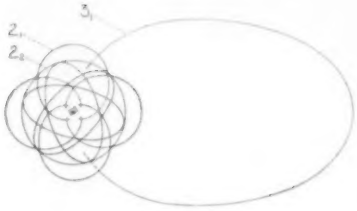

Lithium (3).



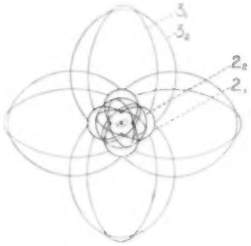

Kohlenstoff (6).



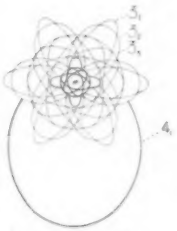

Neon (10).



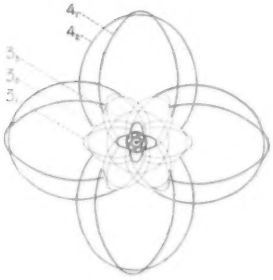

Natrium (11).



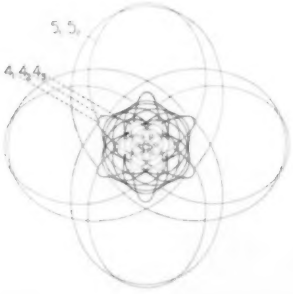

Argon (18).



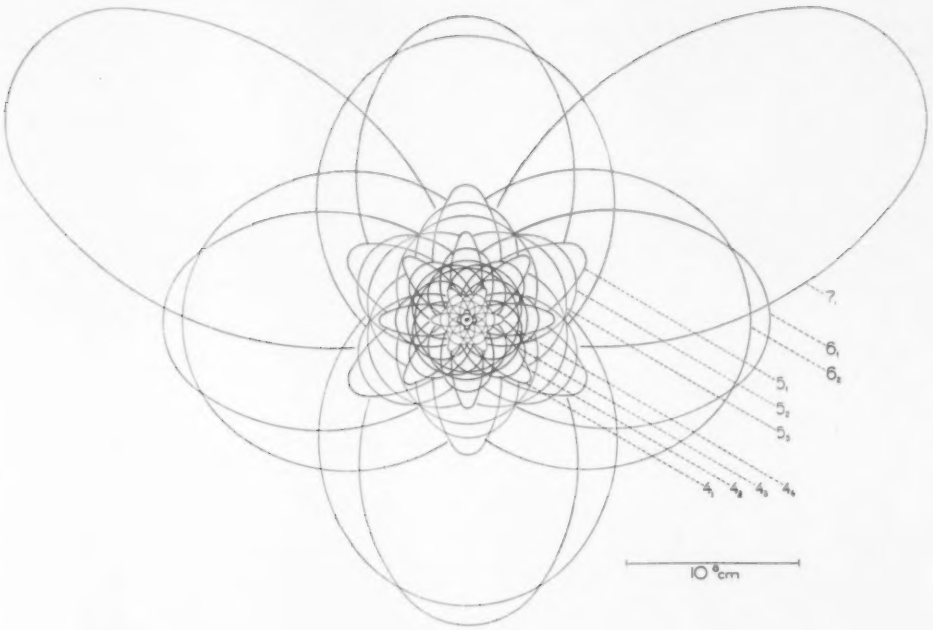

Kupfer (29).




Krypton (36).




Xenon (54).




Radium (88).

Die Abbildungen sind an der Hand der Tabelle 2 in *Costers* Artikel zu betrachten. Elektronenbahnen mit ungerader Hauptquantenzahl sind schwarz, solche mit gerader Hauptquantenzahl rot gedruckt. Im allgemeinen ist von jedem Elektron eine Bahnschlinge gezeichnet; die tatsächliche Bewegung setzt sich, außer bei den Kreisbahnen natürlich, aus einer unendlichen Folge solcher Schlingen zusammen, wobei jede Schlinge, verglichen mit der vorhergehenden, um einen bestimmten, oft recht großen Winkel gedreht ist. In den vielen Fällen, wo das betreffende Elektron in das innere Gebiet hineintaucht, ist der innere Teil der Bahnschlinge der Deutlichkeit wegen nicht gezeichnet. Wo es sich um Untergruppen von zirkularen Bahnen im Innern des Atoms handelt, ist oft nur ein einziger Kreis gezeichnet. Obgleich versucht ist, die Bahndimensionen einigermaßen richtig darzustellen, ist das Ganze doch nur als eine grobe Illustration zu betrachten. So ist, mit Ausnahme von Fällen, wo es sich um Kreisbahnen handelt, kein Versuch gemacht worden, die verschiedenen Stellungen der Bahnebenen im Raume, über die theoretisch übrigens noch nicht viel bekannt ist, näher anzugeben, sondern die Bahnschlingen sind in der Zeichnungsebene in übersichtlicher symmetrischer Weise angeordnet. — Die Abbildungen sind mit freundlicher Zustimmung des Verlages einem neulich erschienenen dänischen populären Buche über die Bohrsche Theorie entnommen (*Helge, Holst* und *H. A. Kramers*, Bohrs Atomteori, Gyldendals Forlag, Köbenhavn 1922) und bilden die Reproduktion eines Auszugs von einigen an anderer Stelle nicht publizierten farbigen Tafeln, die *Bohr* zum Gebrauch bei seinen Vorlesungen hat herstellen lassen.

Verlag von Julius Springer in Berlin.

Gruppeneinteilung der Elektronen im Atom vom Standpunkte der Quantentheorie schon Schwierigkeiten mit sich. Weshalb kann z. B. für jede Gruppe eine bestimmte „Besetzungszahl", über deren Größe übrigens große Uneinigkeit herrschte, nicht überschritten werden? Diese Stabilität, diese Neigung zur Abgeschlossenheit der Gruppen, war nicht nur für das Verständnis der chemischen Valenzen die grundlegende Voraussetzung, sondern, wie es aus *Kossels* Erklärung des Auftretens der Röntgenspektren folgt, tut sie sich auch in bedeutsamer Weise bei den Absorptionsverhältnissen der Röntgenspektren kund. Gerade auf diese so wichtige Frage der Stabilität der Gruppen, die offenbar nahe mit ihrer Bildung zusammenhängen muß, hat *Bohr* bei seinen neuen Untersuchungen seine Aufmerksamkeit gerichtet, und wir werden zu zeigen versuchen, wie ihm die Idee des Korrespondenzprinzips, die in seinen älteren Arbeiten noch nicht vorhanden war, dabei in hohem Maße zu Hilfe kam.

Die Weise, in der sich die Gruppenbildung beim geschilderten Aufbauprozeß des Atoms vollzieht, muß man sich nach *Bohr* folgendermaßen vorstellen. Das zuerst eingefangene Elektron wird vom Kerne schließlich in einer zirkularen $1_1$-Bahn gebunden. (Vgl. „Wasserstoff" auf Tafel 1.) Das zweite eingefangene Elektron wird auch im Normalzustand in einer zirkularen $1_1$-Bahn gebunden, wie es im Falle des Heliums direkt aus dem Spektrum gefolgert werden kann. Man muß annehmen, daß die beiden Elektronen sich vollkommen gleichwertig verhalten und in harmonischem Wechselspiel miteinander stehen. Die Bahnen verlaufen nicht in derselben Ebene, sondern bilden einen Winkel miteinander (vgl. „Helium" auf Tafel 1). Das dritte Elektron wird nun aber im Normalzustand in einer präzessierenden Zentralbahn des Typus $2_1$ gebunden, wie wir beim Lithium sofort aus den Beobachtungen ablesen können (vgl. „Lithium" auf Tafel 1). Dieser Umstand zeigt, daß eine Gruppe von zwei einquantigen Elektronen „abgeschlossen" ist und keine weiteren Elektronenbahnen von derselben Quantenzahl in sich aufnehmen kann. Wie soll man aber verstehen, daß das dritte Elektron beim Lithium nicht spontan in eine $1_1$-Bahn übergehen kann? Es ließe sich doch a priori sehr wohl ein Wechselspiel von drei Elektronen in einquantigen Bahnen um einen positiven Kern herum denken, ein Wechselspiel, bei dem, wie es besonders für höhere Atomnummern nahe liegt anzunehmen, die Elektronen als gleichwertig miteinander auftreten müßten. In dem Ausgeschlossensein eines Übergangs der erwähnten Art sieht *Bohr* nun aber eine Wirkung von Gesetzen von derselben Art wie diejenigen, die im Korrespondenzprinzip zum Ausdruck kommen. Hier war auch oft die Rede von einem Übergang, der zwar denkbar war, der aber nicht spontan auftreten konnte, weil in der Bewegung keine korrespondierende Schwingungskomponente anwesend war. Ähnliches gilt vom gedachten Übergang des dritten Elektrons von einer $2_1$-Bahn nach einer $1_1$-Bahn, wo anzunehmen wäre, daß die Art der Bewegung in den Zwischenzuständen zwischen zwei solchen Bahnen so verwickelt und abweichend von dem Zentralbahncharakter wäre, daß ein Vergleich mit den Bewegungszuständen eines Periodizitätssystems nicht möglich ist. Es ist vorläufig nicht gelungen, diese Art von Betrachtung, die Abschließung einer Gruppe betreffend, wesentlich zu vertiefen, vor allem wird die Sache erschwert durch das Versagen der klassischen mechanischen Gesetze zur Beschreibung der Bewegung. Es sei in dieser Verbindung auch noch darauf aufmerksam gemacht, daß eine korrespondenzähnliche Betrachtung wie die obige vorläufig nur aussagt, daß eine Gruppe von drei $1_1$-Bahnen nicht spontan unter Aussendung von Strahlung gebildet werden kann, daß aber in Wirklichkeit, mit größter Wahrscheinlichkeit jedenfalls, eine solche Gruppe auch niemals mittels äußerer Einwirkungen erreicht werden kann (Stöße zweiter Art z. B.). Man muß aber hoffen, daß ein genaueres Studium der Serienspektren uns über dergleichen Punkte mehr lehren wird.

Das vierte Elektron wird, ebenso wie das dritte, in einer $2_1$-Bahn gebunden, das fünfte, aller Wahrscheinlichkeit nach[9]), in einer $2_2$-Bahn. Wie es weiter geht, ist nicht mit Sicherheit bekannt. In Tafel 1 sind für das normale Kohlenstoffatom außer zwei $1_1$-Bahnen noch vier $2_1$-Bahnen gezeichnet; es ist jedoch ungewiß, ob dies der Wirklichkeit entspricht. Bei Neon scheint man aber annehmen zu dürfen, daß die Zweiquantengruppe eine abgeschlossene stabile Form erreicht hat, die aus vier $2_1$-Bahnen und vier $2_2$-Bahnen besteht. Die Theorie vermag auch nicht die Anzahl der Elektronen in dieser abgeschlossenen zweiquantigen Gruppe vorauszusagen, ebenso wenig wie bei den abgeschlossenen Gruppen von höherer Quantenzahl; es liegt aber nahe, Symmetriebetrachtungen anzustellen, besonders wenn man sieht, wie einfach die Verhältnisse liegen. Eine abgeschlossene Elektronengruppe mit nur einer Untergruppe ($k = 1$) hat ja zwei Elektronen, eine Gruppe mit zwei Untergruppen ($k = 1$, $k = 2$) vier in jeder Untergruppe, eine Gruppe mit drei Untergruppen ($k = 1$, $k = 2$, $k = 3$) sechs in jeder, und endlich eine Gruppe mit vier Untergruppen ($k = 1$, $k = 2$, $k = 3$, $k = 4$) acht in jeder. Daß die Symmetrie der Gruppen und der Untergruppen prinzipiell mit der Symmetrie der regelmäßigen Polyeder zusammenhängen sollte, ist ziemlich unwahrscheinlich.

Wir kehren jetzt zu der abgeschlossenen Konfiguration zurück, die entstanden ist, wenn das

[9]) Das Bogenspektrum des Bors ist nicht genügend bekannt. Mit einiger Sicherheit darf man diesen Schluß aus den Spektren der Elemente Al, In usw. ziehen. Es ist übrigens nicht ausgeschlossen, daß die Verhältnisse beim fünften Elektron verschieden sind für die leichtesten und für die schwereren Elemente.

zehnte Elektron vom Kerne eingefangen ist (Neonkonfiguration), und von der man annehmen darf, daß sie sich in ähnlicher Weise ausbildet bei allen Atomen, die nach Fluor kommen. Erstens ist hier zu bemerken, daß die vier Elektronen in $2_1$-Bahnen abwechselnd in das Gebiet der zwei $1_1$-Bahnen eindringen werden, wie es sofort aus einer näheren Betrachtung der kinematischen Eigenschaften der Bahn, die nach der Quantentheorie der Zentralbewegungen durch die Quantenzahlen $n$ und $k$ gekennzeichnet sind, hervorgeht. Im Gegensatz zu älteren Vorstellungen der Elektronengruppen, wo diese als ineinander einhüllende Schalen eingebettet angesehen wurden, und wo man alle Elektronen als gleichwertig annahm, ist also die zweiquantige Gruppe sozusagen an der einquantigen Gruppe verankert. Dieser Umstand ist eine unmittelbare Folge des Aufbauprinzips und für die Stabilität der Gruppe von grundlegender Bedeutung. Dies zeigt sich besonders deutlich, wenn wir danach fragen, was geschieht, wenn das eine der einquantigen Elektronen durch Bestrahlung oder mittels Elektronenstoß aus dem Atom entfernt wird. Die Umstände, die früher die Elektronen in einer $2_1$- oder $2_2$-Bahn verhinderten, in eine einquantige Bahn überzugehen, sind damit weggefallen, und eines der zweiquantigen Elektronen wird, gemahnt durch die in seiner Bewegung vorhandene korrespondierende Schwingung, die Gelegenheit ergreifen, einen solchen Übergang auszuführen und die Einquantengruppe wieder zu vervollständigen. Unter Ausstrahlung einer Linie, die dem *charakteristischen Röntgenspektrum* angehört, ist so ein *Reorganisationsprozeß* des normalen Atoms eingeleitet.

Was den weiteren Aufbau von Atomen mit höherer Atomnummer betrifft, können wir uns kurz fassen, da *Coster* sich besonders damit in seinem Artikel in diesem Hefte beschäftigt, und weil die Betrachtungen die Stabilität der Gruppen betreffend wesentlich dieselben sind, wie bei den innersten Gruppen des Systems. Nur auf einige Züge von großer Wichtigkeit wollen wir hier noch aufmerksam machen. Das 11. Elektron wird in einer $3_1$-Bahn gebunden, auf Grund der Abgeschlossenheit der Neonkonfiguration. Ist die Kernladungszahl sehr groß, dann ist die Bahn dieses Elektrons nicht sehr verschieden von einer $3_1$-Bahn in einem Atom derselben Kernladungszahl, das nur ein Elektron enthält, weil die Ladung der zehn früher gebundenen Elektronen auf die ganze Kernladung nicht viel ausmacht. Beim Natrium aber und den direkt darauf folgenden Elementen ist die Sachlage eine ganz andere (vgl. „Natrium" auf Tafel 1). Das Elektron dringt *tief ins Atom hinein* und ist hier einer außerordentlich viel größeren Kraft unterworfen als an den Stellen, wo das Elektron sich ganz außerhalb des Gebietes der inneren Elektronen befindet. Ähnliches gilt für die Bindung des 19. Elektrons in einer $4_1$-Bahn bei Kalium und Calcium, für die Bindung des 37. Elektrons in einer $5_1$-Bahn bei Rubidium und Strontium, für die Bindung des 55. Elektrons in einer $6_1$-Bahn bei Cäsium und Barium, und für die Bindung des 87. Elektrons in einer $7_1$-Bahn bei Radium (vgl. die Tabelle auf S. 571 und „Radium" auf Tafel 1). *Bohr* macht nun darauf aufmerksam, wie das Eindringen in das intensive Kraftfeld im Inneren des Atoms von ausschlaggebender Bedeutung für die Dimensionen der betreffenden Bahnschlingen ist. Während nämlich beim Wasserstoffatom die Bahndimensionen mit der zweiten Potenz der Hauptquantenzahl ansteigen, finden wir hier, daß das Ansteigen der Hauptquantenzahl in dem Normalzustand des Serienelektrons bei den Alkalien, das ja durch den dynamischen Gruppenaufbau des Atominnern bedingt war, so gut wie keinen Einfluß auf die Dimensionen der Bahnschlinge hat, die bei allen Alkalien ungefähr dieselbe ist. Die Ursache dafür liegt ja eben in der Bedeutung der Quantenzahlen $n$ und $k$, die ja auch für den Charakter jenes Aufbaus maßgebend ist. Es ist wichtig, hervorzuheben, daß man durch solche Überlegungen ein allgemeines Verständnis dafür erhält, daß das *Ansteigen der Hauptquantenzahl* des zuletzt gebundenen Elektrons im Atom gerade eine *Periodizität* in den Eigenschaften der Elemente im natürlichen System mit sich bringt.

Ein anderer Punkt betrifft die *Ausbildung innerer Gruppen* im Atom. Mit diesem Ausdruck meint man, daß man beim Fortschreiten in der Reihe von neutralen Atomen Elementengruppen begegnet, wo in der Ausbildung der Elektrongruppe mit der höchsten vorhandenen Quantenzahl ein vorübergehender Stillstand auftritt, während die Zahl der Elektronen in einer Gruppe mit kleinerer Hauptquantenzahl anwächst. Beispiele trifft man in der Elementenfamilie von Scandium bis Kupfer (Eisenfamilie), und in den seltenen Erden. Die Annahme, daß es sich bei solchen Familien um eine Ausbildung einer inneren Elektronengruppe handelt, findet sich schon in *Bohrs* alten Arbeiten von 1913 (Abh. über Atombau, S. 46—47) und ist später u. a. von *Ladenburg* untersucht worden. Ihre natürliche Deutung auf Grundlage der Quantentheorie ist bekanntlich einer der schönsten Triumphe *Bohrs*.

Nach *Bohrs* Anschauung hat man bei der Bindung des 18. Elektrons durch einen Kern eine abgeschlossene Konfiguration erreicht, wobei die Dreiquantengruppe, ebenso wie die Zweiquantengruppe, zwei Untergruppen von je vier Elektronen enthält, den Werten $k = 1$ und $k = 2$ entsprechend (vgl. „Argon" auf Tafel 1). Nun ist es aber einleuchtend, daß bei genügend großer Kernladung eine $3_3$-Bahn ganz im Gebiete der $3_2$- und $3_1$-Bahnen verlaufen wird, und da ja kein Grund vorliegt, das Vorkommen solcher Elektronenbahnen im normalen Atom auszuschließen, besonders nicht

nach dem Korrespondenzprinzip, möchte man erwarten, daß bei weiterer Einfangung von Elektronen die Dreiquantengruppe sich wieder öffnen wird, um auch den $3_3$-Bahnen Platz zu geben. Bei Kalium und Calcium entspricht eine $4_1$-Bahn noch einer stärkeren Bindung als eine $3_3$-Bahn, was eng mit dem oben erwähnten Eindringen in das Atominnere zusammenhängt, und kommt die Abgeschlossenheit der Argonkonfiguration zu ihrem Recht. Schon bei Scandium aber wird das 19. Elektron sich in einer $3_3$-Bahn bewegen. Man kennt den näheren Verlauf der Entwicklung der Dreiquantengruppe bei den folgenden Elementen nicht mit Sicherheit in Einzelheiten. Im normalen Kupferatom ist aber sicherlich diese Entwicklung zu ihrem endlichen Abschluß gelangt (vgl. „Kupfer" Tafel 1), der außer der Aufnahme von $3_3$-Bahnen auch eine nachkommende Komplettierung der Untergruppen von $3_2$- und $3_1$-Bahnen gefordert hat, so daß jetzt sechs Elektronen in jeder Untergruppe vorhanden sind.

Für Fragen, die Familie der seltenen Erden betreffend, sei auf *Costers* Artikel verwiesen.

*Über die Gültigkeitsgrenzen der Postulate.*

Die wichtige Frage nach dem Gültigkeitsbereich der Postulate wird vom Korrespondenzprinzip in mehrfacher Hinsicht beleuchtet[10]). *Bohr* ist geneigt, die Postulate zunächst nur für abgeschlossene Atomsysteme gelten zu lassen, d. h. für Systeme, wo die Teilchen immer in einem begrenzten Raum beieinander sind und die keinen oder schwachen äußeren Einwirkungen unterworfen sind. Für solche Systeme begegnet uns an erster Stelle die Frage nach der Schärfe, womit die stationären Zustände definiert sind, und nach der Breite der Spektrallinien. Unendlich scharf können die Spektrallinien nicht sein, und die Wellenzüge der ausgesandten Strahlung müssen wir uns endlich vorstellen, vielleicht auch, oder vielleicht auch nicht, gedämpft, so wie beim harmonischen Oszillator in der klassischen Theorie. Die Breite der Spektrallinien ist wohl von derselben Größenordnung wie die der von einem solchen Oszillator ausgesandten Linie. Es läßt sich, worauf *Bohr* aufmerksam macht, eine Unbestimmtheit in der Frequenz $\nu$ im Anschluß an die Frequenzbedingung in unmittelbare Verbindung bringen mit einer Unbestimmtheit in der Bestimmung der Energie in den stationären Zuständen. Bei der Berechnung der Bewegung in diesen Zuständen hat man ja die Wirkung der in der klassischen Theorie auftretenden Strahlungsreaktionskräfte weggelassen; die Annahme liegt dann aber nahe, daß eine Unbestimmtheit von der Größenordnung dieser Kräfte vorhanden ist bei der üblichen Rechnung mit konservativen Kräften, und also auch eine entsprechende Unbestimmtheit in der Festlegung der Energie. Bei der Frage nach der Zeitdauer der Ausstrahlung und nach der Zeitdauer des Überganges, auf die eine solche Überlegung uns unmittelbar führt, stoßen wir aber sofort auf die schwierigsten Paradoxe der Quantentheorie, die mehrere Forscher, und besonders *Bohr* selbst, zu der Überzeugung geleitet haben, daß eine adäquate Beschreibung der Elementarprozesse in Raum und Zeit nicht möglich ist. In dieser Beziehung sei bemerkt, daß es sicher nicht gestattet ist, alle Aussendung von elektromagnetischer Strahlung als durch die Frequenzbedingung beherrscht aufzufassen. Dies gilt zum Beispiel für die Aussendung der monochromatischen Strahlung, die in der Radiotelegraphie von der Antenne stattfindet, wo wir es nicht mehr mit einem abgeschlossenen System zu tun haben, und die sich zweifelsohne viel richtiger mittels der Maxwellschen Theorie beschreiben läßt. So ist es auch sehr wohl möglich, daß bei der Strahlung des Wasserstoffatoms, die im Gebiet *besonders* großer Quantenzahlen ausgesandt wird, die klassische Elektronentheorie schon besser den Vorgang wiedergibt, obgleich wir es hier mit einem abgeschlossenen System zu tun haben. *Bohr* hat sich in Gesprächen wohl folgendermaßen ausgedrückt: Sowohl die klassische Theorie wie die Quantentheorie sind beide als Naturbeschreibung nur eine Karikatur; sie gestattet sozusagen in zwei extremen Erscheinungsgebieten eine asymptotische Darstellung des wirklichen Geschehens.

---

## Fluoreszenz von Gasen.

*Von J. Franck, Göttingen, und P. Pringsheim, Berlin.*

Die Erscheinungen der Fluoreszenz von Gasen, für die eine umfassende theoretische Deutung lange vergeblich gesucht wurde, ist durch die Bohrsche Atomtheorie schnell zu einem in seinen großen Zügen leicht übersichtlichen Gebiete geworden. Als Gegengabe hierfür liefern Untersuchungen der Gasfluoreszenz wichtige Beweise für die Richtigkeit der Grundvorstellungen dieser Theorie. Wir können nicht den Versuch machen, hier eine auch nur annähernd vollständige Übersicht dieser Beziehungen zu bringen, sondern wollen nur an einigen Beispielen die aufgestellte Behauptung rechtfertigen.

Nach den Prinzipien der Bohrschen Atomtheorie besitzen Atome und Moleküle diskrete quantenmäßig ausgezeichnete Energiezustände, in denen, ohne elektromagnetische Strahlung auszusenden, negative Elektronen um positive Kerne umlaufen, positive und negative Ionen eines Moleküls gegeneinander schwingen und um den ge-

[10]) Vgl. *N. Bohr*, Die Grundpostulate der Quantentheorie, ZS. f. Phys. *13*, 176, 1923.

meinschaftlichen Schwerpunkt rotieren können. Lichtstrahlung wird nur emittiert bzw. absorbiert beim Übergang von einem ausgezeichneten Zustand in einen anderen. Die Frequenzen der monochromatischen Lichtarten, die dabei aufgenommen oder abgegeben werden, je nachdem es sich um einen Übergang von einem energieärmeren in einen energiereichen Zustand oder um den umgekehrten Prozeß handelt, lassen sich nach der Frequenzgleichung $W_a - W_b = h\nu$ berechnen, wobei $W_a$ die Energie des Anfangszustandes, $W_b$ den Energieinhalt des Endzustandes des Atoms oder Moleküls bezeichnet; $h$ ist das Plancksche Wirkungselement und $\nu$ die gesuchte Frequenz. Nur der energieärmste quantentheoretisch zulässige Zustand eines Atoms ist ganz stabil, alle höheren Energiestufen haben im allgemeinen eine sehr kurze mittlere Lebensdauer von der Größenordnung $10^{-8}$ bis $10^{-9}$ sec, nach deren Ablauf das Gebilde unter Emission monochromatischer Strahlung in einen niedrigeren Quantenzustand übergeht. Man nennt den stabilen Zustand eines Atoms seinen Normalzustand oder unangeregten Zustand, während die höheren Quantenzustände als angeregte Zustände bezeichnet werden. Sogenannte Auswahlprinzipien, deren Begründung sich aus dem Bohrschen Korrespondenzprinzip (auf das hier nicht eingegangen werden kann) ergibt, sind die Ursache dafür, daß die Häufigkeit der Strahlungsübergänge zwischen den verschiedenen Quantenzuständen äußerst verschieden ist. Gewisse gesetzmäßig verbundene Reihen von Übergängen, die bei Atomen die spektroskopisch lange bekannten wichtigsten Serien monochromatischer Emissions- (oder Absorptions-) Linien ergeben, treten spontan mit großer Häufigkeit auf, während andere Übergänge unter normalen Bedingungen nur selten oder gar nicht vorkommen, dagegen durch äußere Störungen, z. B. durch elektrische oder magnetische Felder oder durch Zusammenstöße mit Atomen oder Molekülen erzwungen werden können. Spektroskopische Untersuchungen der Lichtemissionen bei elektrischer Anregung der Gase oder bei Temperaturanregung haben, wie zum großen Teil in anderen Aufsätzen dieses Heftes erörtert wird, das Hauptmaterial zur Bohrschen Theorie geliefert; der Quantität nach kann die Fluoreszenz der Gase mit diesen Forschungsgebieten nicht konkurrieren, wohl aber durch das Gewicht des gelieferten Beweismaterials und durch die Reinheit der Versuchsbedingungen. Das ist leicht ersichtlich, wenn man sich überlegt, was Gasfluoreszenz im Sinne der Bohrschen Theorie bedeutet.

Durch Einstrahlung von im einfachsten Falle monochromatischem Lichte, das von der betr. Atom- oder Molekülsorte absorbiert wird, überführt man diese in wohl definierte angeregte Zustände und beobachtet die Reemission der aufgenommenen Energie in Form einer allseitigen Strahlung. Sie hat bei direkter Rückkehr des erregten Systems in den Ausgangszustand die gleiche Frequenz wie das erregende Licht oder sie besteht aus mehreren monochromatischen Strahlungen größerer Wellenlängen, wenn diese Rückkehr stufenweise erfolgt. Entspricht der Anfangszustand dem unangeregten Molekül, so kann nach dem Energiesatz und unter Berücksichtigung der oben angegebenen Frequenzbedingung die Frequenz keines der sekundären Strahlungsprozesse größere Frequenzen besitzen, als das eingestrahlte Licht. Ist der Ausgangszustand dagegen schon ein angeregter Zustand, so können höhere Frequenzen ausgestrahlt werden, wobei die Maximalfrequenz sich nach der Frequenzgleichung aus der Summe der Anregungsenergie des Anfangszustandes und des eingestrahlten $h\nu$ ergibt. So erhält man unmittelbar sofort das lange bekannte von *Stokes* aufgestellte Grundgesetz der Fluoreszenz — die Wellenlängen der Fluoreszenzspektra pflegen nicht kurzwelliger zu sein als die anregende Strahlung — sowie die Abweichungen von diesem Gesetz quantitativ nach der Atomtheorie (in Verbindung mit der Quantentheorie) wiedergegeben. Weitere Aussagen der Atomtheorie über die Fluoreszenz wollen wir in Unterkapiteln behandeln und zuerst die Fluoreszenz einatomiger Gase bei niedrigem Gasdruck kurz besprechen.

### *Fluoreszenz einatomiger Gase bei niedrigen Gasdrucken.*

Als einatomige Gase kommen nur Edelgase und Metalldämpfe in Frage. Von diesen scheiden für die meisten Untersuchungen die Edelgase aus, weil die Wellenlängen, die von den unangeregten Atomen absorbiert werden, im äußerst schwer zugänglichen sehr kurzwelligen Ultraviolett liegen. Von den Metalldämpfen sind wiederum nur diejenigen eingehender untersucht, die bei niedrigen Temperaturen einen genügenden Dampfdruck besitzen, wie z. B. das Quecksilber und die Alkalimetalle. Wählen wir als Versuchstemperatur eine solche, die zwischen der Zimmertemperatur und einigen 100 ° C liegt, so sind alle Atome im normalen unangeregten Zustand. Bestrahlen wir nun das Metallgas mit Licht der Wellenlänge, die bei ihrer Absorption das Atom in den energetisch nächstbenachbarten, durch Strahlung erreichbaren Anregungszustand bringt, d. h. mit der langwelligsten Strahlung, die absorbiert wird, so kann die Reemission der Energie nur in einer direkten Rückkehr in den Normalzustand bestehen. Wir beobachten also eine Fluoreszenz derselben Wellenlänge, wie sie das eingestrahlte Licht besitzt. Eine derartige Fluoreszenz nennt man Resonanzstrahlung, da die klassische Theorie der Optik sie durch die Resonanz quasielastisch gebundener Elektronen in den Atomen erklärt. Wenn somit das Vorhandensein einer solchen Erscheinung von der klassischen Theorie direkt gefordert wird, so kann diese Auffassung keine Deutung dafür geben, warum gerade die langwelligen Absorptionslinien jedes einatomigen Gases und nicht vielmehr alle Absorptions-

frequenzen die Eigenschaften der Resonanzstrahlung zeigen. Auch müßten nach der Resonanztheorie feste Phasenbeziehungen zwischen der erregenden und der Fluoreszenzstrahlung bestehen, die offensichtlich nicht vorhanden sind; dagegen fehlt eine derartige Beziehung nach der Atomtheorie, weil jetzt sich zwischen den Absorptionsakt und den Emissionsakt eine Verweilzeit des Atoms im angeregten Zustand einschiebt, die — von Atom zu Atom verschieden — vorläufig nur durch ein Wahrscheinlichkeitsgesetz geregelt erscheint. Ist unter den gewählten Versuchsbedingungen der Druck des bestrahlten Gases so niedrig, daß die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen der Atome groß ist gegenüber der Verweilzeit im angeregten Zustand, so erfolgt die Reemission ungestört: alles Licht, das von den Atomen aufgenommen wird, wird quantitativ wieder ausgestrahlt, das Gas wird also nicht erwärmt. Diese Eigenschaften der Resonanzstrahlung und noch eine große Zahl weiterer, auf die einzugehen zu weit führt, sind zuerst für die Fluoreszenz der Quecksilberlinie 2536,7 Å (mit der Serienbezeichnung $1\,S - 2\,p_2$) von *Wood* vor Bestehen der Atomtheorie gefunden worden. Später wurden ganz analoge Versuche hauptsächlich von *Wood*, *Dunoyer* und *Strutt* für die *D*-Linien des Natriums ($1\,s - 2\,p^1{}_2$) beschrieben. Resonanzstrahlung kann aber auch unter Bedingungen eintreten, bei denen durch Absorption der einfallenden Strahlung höhere Anregungsstufen ereicht werden. Die Vorbedingung dafür ist nur die, daß von dem erreichten Energiezustand aus alle anderen strahlenden Übergänge in niedrigere Quantenzustände durch die erwähnten Auswahlprinzipien ausgeschlossen sind bis auf denjenigen, der die direkte Umkehrung des Absorptionsvorganges darstellt. Ein Beispiel hierfür ist die Resonanzfluoreszenz der Quecksilberlinie 1849 Å (mit der Serienbezeichnung $1\,S - 2\,P$)[1]. Ein anderes noch interessanteres Beispiel ist die Erzeugung von Resonanzfluoreszenz in elektrisch angeregtem Helium durch die ultrarote Strahlung der Linie 1,083 μ, die von *Paschen* aufgefunden worden ist. Helium hat zwei Spektralsysteme, die miteinander so wenig zu tun haben, daß *Runge* und *Paschen*, die die Linien des Heliums in Serien einordneten, ursprünglich glaubten, daß das Helium aus zwei verschiedenen Atomsorten, dem Orthohelium und dem Parhelium, bestände. Wir wissen jetzt, daß es sich gewissermaßen um zwei verschiedene Modifikationen des gleichen Elements handelt. Die beiden Elektronen des Heliums umkreisen den Atomkern entweder so, daß ihre Bahnebenen einen Winkel miteinander bilden (Parhelium) oder sie laufen in komplanaren Bahnen (Orthohelium). Übergänge zwischen diesen Bahntypen infolge einer Absorption oder Emission von Strahlung kommen nicht vor. Durch Versuche über das elektrische und optische Verhalten des Heliums ergab sich, daß der Normalzustand dem Parhelium zugehört. Ein Übergang aus dem Normalzustand in den nächst höheren, dem Orthohelium zugehörigen Quantenzustand läßt sich durch elektrische Anregung (Elektronenstoß) hervorrufen. In diesem zweiquantigen Orthoheliumzustand ist das Helium metastabil, es kehrt ohne die Einwirkung äußerer Störungen nicht freiwillig in den Normalzustand zurück. Demgemäß ist die von *Paschen* entdeckte Erscheinung als Resonanzfluoreszenz des metastabilen Heliums zu deuten, die Linie 1,083 μ ist die Resonanzlinie des zweiquantigen Orthoheliums. Ähnliche metastabile Zustände, die aber labiler sind als der beschriebene, finden sich auch bei vielen anderen Elementen (z. B. in der ganzen zweiten und dritten Kolumne des periodischen Systems), und man hat Anhaltspunkte für ein entsprechendes Verhalten derselben bei Fluoreszenzversuchen. Eine experimentelle Schwierigkeit besteht hier in der Lichtschwäche der Fluoreszenzerscheinungen. Diese stört auch sehr bei Untersuchung der stufenweisen Reemission von Strahlung, wenn eine Atomsorte primär in einen Zustand höherer Anregung versetzt wird. Hierher gehören die Untersuchungen von *Strutt*, der bei Anregung des Natriums mit Licht der zweiten Absorptionslinie 3303 Å ($1\,s - 3\,p^1{}_2$) im Fluoreszenzlicht neben dieser die Emission der *D*-Linien (erstes Absorptionsdublett des Natriumdampfes) beobachtete. Die Emission der Strahlungen, die den Übergängen zwischen den beiden Ausgangsniveaus $3\,p$ und $2\,p$ entsprechen, bleiben noch nachzuweisen, es müssen zwei im ultraroten Gebiete liegende Spektrallinien auftreten. Nahe verwandt hiermit sind auch Untersuchungen von *Füchtbauer* über Fluoreszenz des Quecksilberdampfes, die gewissermaßen eine Umkehrung der Struttschen Versuche darstellen. Denn hier werden hohe Anregungsenergien des Hg-Atoms nicht in einem einzigen Prozeß durch Einstrahlung einer höheren Absorptionslinie des normalen Quecksilbers, sondern durch gleichzeitige Einstrahlung von Lichtarten verschiedener Wellenlängen erreicht, die zeitlich nacheinander absorbiert werden und so dem Atom die Energie stufenweise zuführen.

### *Einfluß von Zusammenstößen mit Atomen auf die Fluoreszenz einatomiger Gase.*

Bisher wurden Fälle besprochen, bei denen die Atome quantenhaft Strahlung absorbieren und sie nach einer kurzen Verweilzeit ebenfalls in Form von Strahlung reemittieren. Wie man sieht, wird durch solche Prozesse echte Lichtabsorption, d. h. Überführung von Lichtenergie in andere Energieformen — im gewöhnlichsten Fall in Wärmebewegung — nicht herbeigeführt. Dieses Phänomen entsteht dagegen, wenn angeregte Atome vor ihrer Rückkehr in den Normalzustand

[1] Zwischen $2\,p_2$ und $2\,P$ gibt es keinen Übergang durch Ausstrahlung, denn bei einem solchen würde sich das azimutale Quant um den Betrag 0 ändern, was dem Auswahlprinzip widerspricht.

Zusammenstöße mit anderen Atomen oder Molekülen erfahren. Dann kommt es häufig vor, daß das angeregte Atom, ohne auszustrahlen, in einen niedrigeren Quantenzustand übergeht, während die abgegebene Energie auf die Translationsenergie der beiden zusammenstoßenden Atome verteilt wird. Es entsteht also Wärmebewegung auf Kosten der aufgenommenen Strahlungsenergie. *Klein* und *Rosseland* haben diesen Prozeß als Stoß zweiter Art bezeichnet. Er ist die direkte Umkehr der Anregung von Temperaturleuchten eines Gases, denn hierbei wird Translationsenergie zweier zusammenstoßender Atome in Anregungsenergie eines der Atome verwandelt, was als Stoß erster Art bezeichnet wird. Aus thermodynamischen Überlegungen der genannten Autoren folgt, daß bei Temperaturgleichgewicht die Zahl der Stöße erster Art gleich groß sein muß wie die zweiter Art, und hieraus läßt sich folgern, daß bei Zusammenstößen angeregter Atome mit langsamen unangeregten Atomen die Ausbeute an Stößen zweiter Art sehr groß werden muß.

Die Bedingungen sind also hierfür besonders günstig, wenn man in einem kalten Gas, in dem die Translationsenergie der Atome klein ist, angeregte Atome durch äußere Einstrahlung erzeugt und den Druck so wählt, daß die mittlere Zeit zwischen zwei Zusammenstößen von gleicher Größenordnung ist, wie die mittlere Lebensdauer der angeregten Atome. Diese Voraussetzungen sind z. B. erfüllt, wenn man Quecksilberdampf, dem Wasserstoff oder Edelgas von entsprechendem Druck zugemischt ist, bei Zimmertemperatur mit seiner Resonanzwellenlänge 2536,7 Å bestrahlt. Man sieht dann, wie mit wachsendem Druck des Zusatzgases die Resonanzfluoreszenz immer schwächer wird, während die von den Atomen aufgenommene Energie konstant bleibt; die strahlenden Übergänge werden im Verhältnis zu den strahlungslos verlaufenden immer seltener. Die Auslöschung der Fluoreszenz durch Zusammenstöße bietet so eine der Möglichkeiten, die mittlere Lebensdauer der Anregungszustände durch Vergleich mit der mittleren Zeit zwischen zwei Zusammenstößen abzuschätzen. Ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn man den Atomen von Natriumdampf eine höhere Erregungsenergie mitteilt und dann Zusammenstöße mit fremden Molekülen zuläßt; auch hier kommt es zur Überführung von Quantenenergie in Wärmeenergie; Nur kann auch hier wieder die Energie stufenweise abgegeben werden, so daß etwa zuerst ein Stoß zweiter Art einen strahlungslosen Übergang in einen niedrigeren Quantenzustand ergibt, während die auf der so erreichten Stufe noch vorhandene Energie ausgestrahlt wird. Die durch Zusammenstöße erzwungenen strahlungslosen Übergänge können dabei von der Art sein, daß sie selbsttätig unter Ausstrahlung (wegen der Auswahlprinzipien) nicht erfolgen dürften. Die bereits beschriebene Anregung der *D*-Linien im Na durch Absorption der Linie 3303 A mag teilweise auf diese Art vor sich gehen, ebenso das gleichzeitige Erscheinen beider *D*-Linien in der Fluoreszenz bei Anregung mit nur einer Komponente dieses Dubletts.

Besonderes Interesse verdient der Fall von Zusammenstößen angeregter Atome mit einer zweiten Atomsorte, die durch kleinere Energiebeträge anregbar ist, als der im ersten Atom als Quantenenergie aufgespeicherte. Dann kann die Quantenenergie beim Zusammenstoß von der ersten Atomsorte auf die zweite teilweise wieder als Anregungsenergie übertragen werden, so daß jetzt die entsprechenden Linien der zweiten Atomsorte in der Fluoreszenz erscheinen, während nur der Überschuß der Energie in Wärmebewegung übergeht. Ein Beispiel mag das näher beleuchten. Bestrahlt man ein Gemisch von Quecksilberdampf und Thalliumdampf geeigneten Druckes und nicht zu hoher Temperatur mit Licht der Linie 2536,7 Å, so wird diese Lichtsorte nur von den Hg-Atomen, nicht aber von den Thalliumatomen absorbiert. Trotzdem erscheinen alle die Linien des Thalliums in der Fluoreszenzemission des Gasgemisches, die eine niedrigere Anregungsenergie besitzen als die Quecksilberlinie 2536,7 Å, während alle Linien höherer Anregungsenergie fehlen. Gemische von Hg mit Cd, Bi, Pb verhalten sich entsprechend. Man kann daher durch derartige Versuche über „sensibilisierte Fluoreszenz" Resultate auch über die Anregungsenergie von Spektrallinien solcher Elemente erhalten, bei denen die Linien noch nicht in ein Serienschema eingeordnet sind. Man wird weiterhin nachweisen können, daß der Überschuß der Anregungsenergie der einen Atomsorte über den zur Anregung der zweiten Atomsorte beim Zusammenstoß benötigten Betrag in Translationsenergie verwandelt wird. Da die sekundär angeregten Atome mehr oder minder große Geschwindigkeiten erhalten, muß sich das durch einen Dopplereffekt bei der Lichtemission bemerkbar machen. Eindeutige Resultate liegen aber hierüber noch nicht vor. Leichter ist es, den umgekehrten Effekt nachzuweisen. Er besteht darin, daß man durch Zusammenstöße angeregter Atome mit normalen Atomen diesen eine höhere Anregungsenergie übermitteln kann, als in den angeregten Atomen vorhanden ist, wenn man die relative Translationsenergie beim Zusammenstoß durch Temperaturerhöhung groß genug macht. Diese Erscheinung ist für ein Gemisch von Quecksilber und Thallium sowie von Quecksilber und Kadmium nachgewiesen. Die Versuche sind ein klares Beispiel für die quantenhafte Energieübertragung. Vor dem Zusammenstoß herrscht ein wohldefinierter Quantenzustand beider Atome, ebenso nach dem Zusammenstoß; nur sind beim Stoß Übergänge in andere Quantenzustände erfolgt. Möglich sind dabei alle Übergänge, für die genügend Energie vorhanden ist, sei es in Form von innerer Energie, sei es in Form von Translationsenergie. Da die Translationsenergie alle Werte annehmen kann, ist sie die Quelle oder das Reservoir zur Abgabe oder Aufnahme von Energiebeträgen, die

für die Erreichung eines anderen Quantenzustandes beim Stoß fehlen oder überschüssig sind.

Auf weitere wichtige Fragen, die durch das Studium der Fluoreszenz einatomiger Gase zum Teil schon geklärt sind, zum Teil noch geklärt werden können, einzugehen, verbietet uns die Art dieses Aufsatzes. Es handelt sich dabei um die Fragen der Polarisation sowie der Übergangswahrscheinlichkeiten, Sensibilisierung photochemischer Prozesse usw.

*Fluoreszenz mehratomiger Gase.*

Im Prinzip lassen sich durch Untersuchung der Fluoreszenz mehratomiger Gase genau die gleichen Fragen studieren, wie bei den einatomigen. Wir können uns daher kurz fassen und nur auf die hauptsächlichsten Unterschiede eingehen. Moleküle haben kompliziertere, linienreichere Spektren als Atome, sogenannte Bandenspektren (s. den Bericht über Bandenspektren in diesem Heft). Der Grund liegt darin, daß zu den bei Atomen möglichen Quantenänderungen in der Elektronenkonfiguration noch die quantenhaften Energieänderungen der Atomschwingungen gegeneinander sowie der Rotation der Atome umeinander hinzutreten. Auch für diese gelten Auswahlprinzipien. Das wesentlichste derselben lautet, daß die Quantenzahl der Rotationsenergie sich nur um den Betrag $\pm 1$ ändern kann. Untersuchungen am Fluoreszenzspektrum des Joddampfes, die am weitesten fortgeschritten sind, illustrieren die Verhältnisse deutlich. Bei monochromatischer Anregung mit einer Strahlung, die vom Jodmolekül absorbiert wird, erhält man als Emissionsspektrum eine große Zahl von Liniengruppen, deren Wellenlängen sich an die des erregenden Lichtes nach beiden Seiten hin anschließen. Jede Gruppe besteht aus zwei engbenachbarten Linien und hat von der nächsten Gruppe angenähert den gleichen Frequenzenabstand. Von der Frequenz der anregenden Spektrallinie aus gerechnet, zählt man bis zu 27 Dublets nach der Seite der langen Wellen, während nur wenige Gruppen auftreten, deren Frequenz größer ist als die der anregenden Spektrallinie. Das ist gerade ein Bild, wie man es nach der Theorie zu erwarten hat. Die vollkommene Reemission der absorbierten Energie ergibt als direkte Umkehr des Erregungsprozesses die Aussendung der eingestrahlten Frequenz. Behält das angeregte Molekül bei der Rückkehr der Elektronenkonfiguration in den Normalzustand einen Teil der im Absorptionsakt aufgenommenen Schwingungsquanten als innere Energie zurück, so entstehen Linien, deren Schwingungszahlen kleiner sind als die Frequenz des eingestrahlten Lichtes und sich von dieser um ganzen Vielfache eines konstanten Betrages unterscheiden: also eine Serie äquidistanter Linien. Gibt das Molekül aus dem inneren Energievorrat, den es bereits vor dem Absorptionsprozeß besaß, bei den Emissionen noch Schwingungsquanten mit ab, so entstehen wie vorher Linien mit gleichen Frequenzabständen, die jedoch, dem Stokesschen Gesetz widersprechend, bei kürzeren Wellenlängen liegen als die erregende Linie. Zu der Änderung der Schwingungsquanten kommt die der Rotationsquanten, deren Zahl bei jeder Emission nur um $\pm 1$ springen kann. Da die Rotationsquanten klein sind gegenüber den Schwingungsquanten, so wird jede der äquidistanten Linien in ein enges Dublet aufgespalten. Das beschriebene Spektrum erhält man nur bei niedrigen Drucken; bei Zusatz von Gasen kommt wieder die Wirkung der Zusammenstöße hinzu. Bei diesen können die angeregten Moleküle beliebige Vielfache von Rotations- und Schwingungsquanten an die kollidierenden Atome abgeben, d. h. Stöße zweiter Art erleiden. Der Rest an Quantenenergie kann ausgestrahlt werden, wenn das nunmehr weniger angeregte Molekül nicht vor der Ausstrahlung noch mehr Zusammenstöße erfährt. Durch Zusatz von Gas geeigneten Druckes wird daher das Spektrum lichtschwächer, komplizierter, und seine Intensität verschiebt sich nach langen Wellenlängen hin. Der Betrag an Energie, der im Mittel bei einem Zusammenstoß an die stoßenden Atome oder Moleküle abgegeben wird, hängt von deren Atomgewicht und chemischer Natur sowie von ihrer Translationsenergie ab. Abschließende Aussagen lassen sich über diese Punkte bisher noch nicht geben. Interessant ist, daß man Molekülen durch Lichtabsorption bei tiefen Drucken wesentlich mehr Energie zuführen kann, als der Dissoziationsenergie entspricht, ohne daß das Molekül dissoziiert. Das geht aus der Bandenstruktur des Fluoreszenzspektrums hervor, das man erhält, trotzdem das $h\nu$ des erregenden Lichtes größer ist als die Dissoziationsenergie des Moleküls. Der Hauptteil der aufgenommenen Energie wird in der potentiellen Energie eines Elektrons, das auf einer höheren Quantenbahn die Kerne umläuft, aufgespeichert. Um überhaupt Dissoziation oder sonstige photochemische Prozesse durch Belichtung hervorzurufen, bedarf es außer der Anregung noch einer Störung, die die Energie von den Elektronenbahnen auf die Kerne überführt. Wenn dieser Prozeß, wie es meistens der Fall ist, durch einen Zusammenstoß erfolgt, so kann man ihn auch als einen Stoß zweiter Art bezeichnen. Aber auch andere Störungen, wie z. B. die Wirkung eines magnetischen Feldes, scheinen ähnliche Resultate zu ergeben. Auf weitere Folgerungen für photochemische Prozesse sowie auf die zum Teil durch Fluoreszenz nachweisbaren Änderungen chemischer Reaktionen einzugehen, führt hier zu weit.

So mögen die besprochenen Beispiele genügen, um zu erweisen, wie eng *Bohrs* Theorie des Atombaues mit den Erscheinungen der Gasfluoreszenz verknüpft ist und wie auch auf diesem Gebiete der Physiker gerade durch die experimentellen Tatsachen immer wieder auf die Tragweite der Bohrschen Theorie und die Richtigkeit ihrer Grundvorstellungen hingewiesen wird.

# Bohrsche Theorie und Elektronenstoß.

*Von G. Hertz, Eindhoven.*

Die Bohrsche Theorie erklärt die Emission der Serienspektren auf Grund der Annahme, daß ein Atom in einer unendlichen Anzahl von diskreten stationären Zuständen existieren kann, und daß Emission einer monochromatischen Strahlung beim Übergang des Atoms aus einem dieser stationären Zustände in einen anderen erfolgt. Die Frequenz der bei einem solchen Übergang ausgesandten Strahlung soll gegeben sein durch die Gleichung

$$h\nu = E_1 - E_2$$

wobei $h$ die Plancksche Konstante und $E_1$ bzw. $E_2$ die Energie des Atoms im Anfangs- bzw. Endzustand bedeuten. Diese Grundhypothesen sind völlig unabhängig von speziellen Vorstellungen über die Bahnen der Elektronen im Atom, ja überhaupt unabhängig von irgendwelchen Vorstellungen über den Bau des Atoms. In den Serienspektren finden sie ihren Ausdruck in dem schon lange vorher bekannten Ritzschen Kombinationsprinzip, nach welchem sich die Frequenzen aller Spektrallinien darstellen lassen als Differenzen zwischen einer bzw. mehreren Reihen von Termen. Nach den Grundhypothesen der Bohrschen Theorie haben also diese Terme eine sehr einfache physikalische Bedeutung, sie bedeuten nämlich die mit negativem Vorzeichen genommenen und durch die Konstante $h$ dividierten Werte der Energie des Atoms in seinen verschiedenen stationären Zuständen. Hierbei ist die Energie des Atoms nur bis auf eine additive Konstante definiert. Die Bohrsche Theorie des Wasserstoffatoms führt zu der Festsetzung, daß man zur Berechnung der Terme aus der Energie diese Konstante so zu wählen hat, daß der Termwert Null dem Zustande des Atoms entspricht, in welchen es durch Entziehung eines Elektrons gelangt, also dem Zustande des positiven Ions.

Ob die Deutung der Terme als Werte der Energie in verschiedenen stationären Zuständen des Atoms richtig ist, läßt sich durch rein optische Messungen nicht entscheiden. Um hierüber experimentell etwas aussagen zu können, muß man Erscheinungen betrachten, bei denen bestimmte gemessene Energiebeträge in Beziehung gesetzt werden zu bestimmten Frequenzen von Spektrallinien. Hierzu ist durch die Untersuchung der bei Zusammenstößen zwischen langsamen Elektronen und Atomen auftretenden Erscheinungen die Möglichkeit gegeben worden.

Wir werden uns im folgenden auf die Behandlung der Zusammenstöße zwischen Elektronen und den Atomen von Edelgasen und Metalldämpfen beschränken, da bei den anderen Gasen die Verhältnisse durch die Mehratomigkeit ihrer Moleküle und durch ihre chemische Aktivität experimentell und theoretisch sehr viel verwickelter sind.

Betrachten wir ein Atom zunächst im Sinne der klassischen Theorie als ein Gebilde von bestimmter Masse und gewissen inneren Freiheitsgraden, etwa quasielastisch gebundenen Elektronen, so müssen wir erwarten, daß beim Zusammenstoß zwischen einem Elektron und einem solchen Atom die kinetische Energie des Elektrons zum Teil an die inneren Freiheitsgrade des Atoms übertragen wird. Bei jedem derartigen Zusammenstoß sollte also das Elektron einen Energieverlust erleiden, dessen Größe von den zufälligen Umständen abhängen sollte. Für das Bohrsche Atom dagegen ist ein ganz anderes Verhalten zu erwarten. Da dieses Atom überhaupt nur in bestimmten stationären Zuständen mit ganz bestimmten Werten seiner Energie existieren kann, so kann man seinen inneren Freiheitsgraden auch nicht beliebige Energiebeträge zuführen, sondern nur ganz bestimmte Energiequanten, welche gegeben sind durch den Unterschied der Energie des Atoms in irgendeinem höheren Quantenzustand gegenüber der Energie des Atoms im Normalzustand. Unter diesen Energiequanten, welche das Atom aufzunehmen imstande ist, befindet sich insbesondere auch ein kleinstes. Es muß also unmöglich sein, dem Atom auf irgend eine Weise einen Energiebetrag zuzuführen, welcher kleiner ist als dieses kleinste aufnehmbare Quantum. Wenden wir dies auf Stöße von Elektronen an, so müssen wir folgern, daß ein Elektron, dessen kinetische Energie kleiner ist als ein bestimmter für das Atom charakteristischer kritischer Wert, nicht imstande sein kann bei einem Zusammenstoß Energie auf die inneren Freiheitsgrade des Atoms zu übertragen. Der Zusammenstoß wird also so vor sich gehen, als wenn die inneren Freiheitsgrade des Atoms überhaupt nicht vorhanden wären, daß heißt, er wird so verlaufen wie ein Zusammenstoß zwischen völlig elastischen Kugeln, bei welchem sich die gesamte kinetische Energie der stoßenden Körper nach dem Zusammenstoß als kinetische Energie wiederfindet. Nur wenn die kinetische Energie des Elektrons größer ist als der kritische Wert, sind unelastische Zusammenstöße möglich, bei denen ein gewisser Energiebetrag an die inneren Freiheitsgrade des Atoms übertragen wird. Der bei einem solchen unelastischen Zusammenstoß übertragene Energiebetrag kann aber nicht jeden beliebigen Wert haben sondern muß gerade die richtige Größe haben, um dem Atom den Übergang aus seinem Normalzustand in einen seiner höheren stationären Zustände möglich zu machen.

Bei den elastischen Zusammenstößen unter-

halb des kritischen Wertes der kinetischen Energie des stoßenden Elektrons wird das Elektron ebenfalls einen Teil seiner Energie verlieren, welcher dem gestoßenen Atom als kinetische Energie zugeführt wird. Bei elastischen Zusammenstößen ist der Betrag der auf diese Weise übertragenen Energie durch Energie- und Impulssatz bestimmt. Der Bruchteil der kinetischen Energie des Elektrons, welcher bei elastischen Stößen im Mittel dem Atom als kinetische Energie zugeführt wird, ist, wie eine einfache Rechnung ergibt: $\frac{2m}{M}$, wobei $m$ bzw. $M$ die Masse des Elektrons bzw. des Atoms bedeutet. Wegen der Kleinheit der Masse des Elektrons ist dieser Quotient stets sehr klein, z. B. für Helium $\frac{1}{3700}$ für Neon $\frac{1}{18500}$, für Argon $\frac{1}{35000}$. Der Energieverlust bei elastischen Stößen ist also in allen Fällen außerordentlich klein, so daß er sich in den meisten Fällen, sofern es sich nicht um sehr große Stoßzahlen handelt, praktisch überhaupt nicht bemerkbar machen wird. Nach der Bohrschen Theorie muß man also erwarten, daß ein Elektron bei einem Zusammenstoß mit einem Atom, solange seine Geschwindigkeit unterhalb eines bestimmten kritischen Wertes bleibt, praktisch überhaupt keine Energie verliert. Ist die kinetische Energie des Elektrons gerade gleich dem kritischen Werte, so kann es beim Zusammenstoß Energie verlieren, es muß aber dann bei dem Zusammenstoß sogleich seine ganze Energie verlieren. Übersteigt die kinetische Energie des Elektrons den kritischen Wert, so ist ebenfalls beim Zusammenstoß ein Energieverlust möglich. Der Energiebetrag, den das Elektron beim Zusammenstoß an das Atom abgibt, kann dann aber nur bestimmte diskrete Werte haben, von denen der kleinste gleich der kritischen Energie ist.

Vom Standpunkt der klassischen Theorie muß dieses Verhalten ganz absurd erscheinen. Um so mehr wird man eine sehr starke Stütze für die Richtigkeit der Bohrschen Anschauungen darin erblicken dürfen, daß das Experiment gerade dieses Verhalten für Elektronen in Edelgasen und Metalldämpfen ergeben hat. Das Bestehen diskreter stationärer Zustände des Atoms mit bestimmten Energiewerten ist hierdurch in hohem Maße experimentell wahrscheinlich gemacht. Aber auch der zweiten Grundhypothese, daß Strahlung einer durch die Gleichung $h\nu = E_1 - E_2$ bestimmten Frequenz beim Übergang des Atoms aus einem stationären Zustand in einen anderen ausgesandt wird, konnte eine starke experimentelle Stütze gegeben werden durch Untersuchung der als Folge von Elektronenstößen auftretenden Strahlung und durch Vergleich der elektrisch gemessenen Energiequanten mit den aus den Spektraltermen zu berechnenden Größen. Derartige Messungen werden in der Regel so ausgeführt, daß man die von einer Elektronenquelle, meist einem Glühdraht, ausgehenden Elektronen durch ein elektrisches Feld beschleunigt. Die kinetische Energie, die sie dabei erreichen ist proportional der durchlaufenen Spannung und man benutzt daher die durchlaufene Spannung meist als Maß für die kinetische Energie der Elektronen. Der kinetischen Energie, die ein Elektron besitzen muß, um beim Zusammenstoß Energie an ein Atom abgeben zu können, entspricht daher eine bestimmte Spannung, welche man als Anregungsspannung bezeichnet, da infolge des Zusammenstoßes das Atom aus seinem Normalzustand in einen angeregten Zustand übergeführt wird. Neben dieser niedrigsten Anregungsspannung, welche der der Überführung des Atoms aus seinem Normalzustand in den nächst höheren angeregten Zustand entspricht, existieren höhere kritische Spannungswerte. Diese geben die Spannung an, welche mindestens von Elektronen frei durchlaufen sein muß, um das Atom beim Zusammenstoß in einen der höheren stationären Zustände zu überführen. Zu jedem stationären Zustand des Atoms gehört also eine bestimmte Anregungsspannung. Für die Frage der Lichterregung durch Elektronenstoß ist es vor allem von Interesse, zu wissen, welche Energie die stoßenden Elektronen mindestens besitzen müssen, um die Emission einer bestimmten Spektrallinie anzuregen. Da Emission einer Spektrallinie nach *Bohr* beim Übergang des Atoms aus einem höheren Quantenzustand in einen niedrigeren vor sich geht, so ist die Bedingung für die Emission einer bestimmten Spektrallinie, daß das Atom in den höheren der beiden stationären Zustände gebracht wird, zwischen denen der Übergang stattfinden muß. Die Anregungsspannung für eine bestimmte Spektrallinie, also die Spannung, welche Elektronen mindestens frei durchlaufen haben müssen, um das Atom zur Emission dieser Spektrallinie anzuregen, ist also gleich der Anregungsspannung für den höheren der beiden stationären Zustände, zwischen denen ein Übergang stattfinden muß, um Emission dieser Spektrallinie zu ergeben. Ein Zusammenhang zwischen der Frequenz einer Spektrallinie und ihrer Anregungsspannung besteht im allgemeinen nicht, wohl aber in dem besonderen Falle von Linien, die einen Übergang zwischen einem höheren stationären Zustand und dem Normalzustand des Atoms entsprechen. Bei diesen Linien, welche auch die Eigenschaft haben, Absorptionslinien des unerregten Atoms zu sein, ist die zur Anregung erforderliche Energie gleich der bei der Emission ausgestrahlten, sie ist daher aus der Frequenz der Spektrallinie nach der Gleichung $V \cdot e = h\nu$ zu berechnen, worin $V$ die Anregungsspannung und $e$ die Ladung des Elektrons bedeutet.

Besonders einfach liegen die Verhältnisse bei den Alkalimetallen. Hier sind die Linien,

welche die Eigenschaften haben, Absorptionslinien des unerregten Atoms zu sein, die Linien der Hauptserie, von denen die erste, im Falle des Natriums die *D-Linie*, die Eigenschaften einer Resonanzlinie hat. Ebenso wie bei einer solchen Linie die gesamte aus einer Strahlung dieser Frequenz absorbierte Energie wieder als Strahlung derselben Frequenz emittiert wird, so muß auch die Energie, welche dem Atom durch Stöße von Elektronen zugeführt wird, welche gerade die Anregungsspannung der Resonanzlinie durchlaufen haben, ausschließlich als Strahlung von der Frequenz der Resonanzlinie emittiert werden. Die Bohrsche Theorie läßt also erwarten: Die Anregungsspannung der Resonanzlinie ist nach der $h\nu$-Beziehung aus ihrer Frequenz zu berechnen, und das Atom emittiert unter dem Einfluß von Stößen von Elektronen, welche diese Anregungsspannung aber noch nicht die Anregungsspannung einer der höheren Serienlinien frei durchlaufen haben, einzig und allein die Resonanzlinie. Dies ist nun in der Tat das Verhalten, welches das Experiment ergeben hat. Hierdurch ist also auch, wenigstens zunächst für den Fall der Resonanzlinien die Bohrsche Beziehung zwischen der Frequenz einer Spektrallinie und der Differenz der Energie des Atoms in den zugehörigen beiden stationären Zuständen experimentell bestätigt.

Da die niedrigste Anregungsspannung des Atoms zugleich die Anregungsspannung der Resonanzlinie ist, so hat man sie auch als Resonanzspannung bezeichnet. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß diese Übereinstimmung nur bei den Alkalimetallen besteht. Bei den Erdalkalimetallen und den mit ihnen in der gleichen Gruppe des periodischen Systems stehenden Metallen, von denen vor allem das Quecksilber genauer untersucht ist, existiert ein stationärer Zustand des Atoms, in welchem seine Energie kleiner ist, als in dem Zustand, welcher der Ausgangspunkt für die Emission der Resonanzlinie ist. Hier wird das Atom durch Zuführung des kleinsten möglichen Energiequantums in einen Zustand gebracht, aus welchem es durch einen mit Strahlung verbundenen Übergang überhaupt nicht in den Normalzustand zurückkehren kann. Ein solcher Zustand wird nach *Franck* als metastabil bezeichnet, da man annehmen muß, daß ein Atom in einem solchen Zustand ohne äußere Störung beliebig lange verharren kann. Wenn nämlich das Atom die bei der Zurückkehr in den Normalzustand freiwerdende Energie nicht als Strahlungsenergie ausstrahlen kann, so muß diese Energie in Wärmeenergie übergeführt werden, also in kinetische Energie von Atomen oder Elektronen. Nach dem Impulssatz ist eine solche Überführung in kinetische Energie aber nur möglich, wenn mindestens zwei Masseteilchen daran beteiligt sind, da der Gesamtimpuls bei dem Vorgang konstant bleiben muß.

Die Metalle der zweiten Gruppe des periodischen Systems besitzen zwei Resonanzlinien, von denen die eine dem System der Einfachlinien, die andere dem System der Triplettlinien angehört. Beim Quecksilber sind es die Linien der Wellenlänge 1849,6 Å bzw. 2536,7 Å. An der letzteren konnte die Erregung durch Stoß von Elektronen, deren Energie gleich der mit der Konstante $h$ multiplizierten Frequenz der Resonanzlinie ist, zuerst nachgewiesen werden.

Die Edelgase zeigen relativ sehr hohe Werte der Anregungsspannung. Hier ist also der Energieunterschied zwischen dem Normalzustand des Atoms und dem ersten angeregten Zustand sehr groß, und dementsprechend liegen die eigentlichen Hauptserienlinien hier im extremen Ultraviolett, so daß sie bis vor kurzem der spektrometrischen Beobachtung unzugänglich waren. Hier war die Methode des Elektronenstoßes imstande, wenn auch nicht mit derselben Genauigkeit wie die der optischen Messungen, das System der optischen Serien durch Hinzufügung des dem Normalzustande entsprechenden Terms zu ergänzen. So konnten *Franck* und *Knipping* die Verbindung zwischen den scheinbar ganz unabhängigen zwei Spektren des Heliums herstellen und zeigen, daß der der ersten Anregungsspannung des Heliums entsprechende Quantenübergang zu einem Zustand des Heliumatoms führt, von welchem man annehmen muß, daß das Atom in ihm metastabil ist, also nicht imstande, ohne äußere Störung aus ihm in den Normalzustand zurückzukehren.

Die Übereinstimmung der gemessenen Werte der Anregungsspannung der Resonanzlinien mit den aus der Beziehung $V \cdot e = h\nu$ sich ergebenden Werten ist ein starker experimenteller Beweis für den quantenhaften Charakter des Emissionsvorganges, dagegen sagt sie nicht viel über die Richtigkeit des Bohrschen Atommodells. Ein Planckscher Oszillator würde zum Beispiel genau dasselbe Verhalten zeigen. Zur Prüfung der Bohrschen Theorie sind gerade diejenigen Linien von Interesse, bei denen diese einfache Beziehung nicht gilt, bei denen die Anregungsspannung vielmehr aus dem Energieunterschied zwischen dem höheren der beiden in Frage kommenden stationären Zustände und dem Normalzustand zu berechnen ist. Für diese Linien war das der Bohrschen Theorie entsprechende Verhalten bis vor kurzem nicht nur nicht nachgewiesen, sondern es ist sogar von verschiedenen Autoren aus ihren Versuchen geschlossen worden, daß alle höheren Serienlinien erst bei einer höheren Spannung (der Ionisierungsspannung) gleichzeitig auftreten. Es kann jedoch bei dieser Gelegenheit mitgeteilt werden, daß es dem Verfasser dieses Aufsatzes neuerdings gelungen ist, das Auftreten der einzelnen Linien bei bestimmten charakteristischen Anregungsspannungen für Helium Neon und Quecksilberdampf auch für die höheren Serienlinien einwandfrei nach-

zuweisen. Die Anregungsspannungen ergaben sich dabei, soweit sie bisher gemessen worden sind in genauer Übereinstimmung mit den im Sinne der Bohrschen Theorie aus den Serientermen zu berechnenden Werten.

Durch die bisher besprochenen Versuchsergebnisse scheint mir die Bohrsche Vorstellung von den stationären Zuständen des Atoms und dem Auftreten der Strahlung bei Übergängen von einem Zustand in den anderen mit Bestimmung der Frequenz durch die Beziehung $h\nu = E_1 - E_2$ so sehr experimentell gestützt zu sein, daß es schwer ist, an ihrer Richtigkeit zu zweifeln. Über den eigentlichen Bau des Atoms und die Bewegung der Elektronen in ihm können sie allerdings nichts aussagen. Daß die verschiedenen stationären Zustände des Atoms sich aber wirklich dadurch unterscheiden, daß eines der Elektronen verschieden fest an das Atom gebunden ist, konnte durch die Messung der Ionisierungsspannungen nachgewiesen werden.

Wie oben bereits gesagt, stellen nach *Bohr* die Terme der optischen Serien die negativ genommenen und durch $h$ dividierten Werte der Energie des Atoms in seinen verschiedenen Quantenzuständen dar, wobei die Energie des positiven Ions gleich Null gesetzt wird. Die Terme geben daher die Differenz zwischen der Energie des Atoms in dem bestimmten Quantenzustand und der Energie des positiven Ions oder, anders ausgedrückt, die Energie, die nötig ist, um das Atom von dem betreffenden stationären Zustand in den Zustand des positiven Ions zu überführen. Der Term, welcher dem Normalzustand entspricht, muß daher sein gleich der durch $h$ dividierten Ionisierungsarbeit des Atoms. Dieser Term bedeutet aber im optischen Spektrum die Frequenz der Grenze der Hauptserie, also die Frequenz gegen welche die Frequenz der Linien der Hauptserie mit wachsender Ordnungszahl konvergiert. Die Frequenz der Grenze der Hauptserie muß also mit $h$ multipliziert die Ionisierungsarbeit des Atoms ergeben. Die Messungen der Ionisierungsspannung, die an einer großen Zahl von Elementen ausgeführt worden sind, haben überall da, wo das Spektrum in Serien aufgelöst ist vollkommene Übereinstimmung mit dieser Folgerung aus der Bohrschen Theorie ergeben. Die Reihe der stationären Zustände des Atoms konvergiert also wirklich gegen den Zustand des positiven Ions, das heißt, die höheren stationären Zustände des Atoms entsprechen wirklich immer schwächer werdender Bindung eines der Elektronen des Atoms.

Als ein im Vergleich zu den feinen optischen Messungen rohes Verfahren können die Versuche über die Elektronenstöße keinen Aufschluß geben über die Einzelheiten des Atombaues und die Bewegung der Elektronen im Atom. Dadurch aber, daß sie auf verhältnismäßig sehr einfache Weise die Existenz der stationären Zustände und den Zusammenhang zwischen Energiedifferenz und ausgestrahlter Frequenz nachweisen, sind sie geeignet, gerade den Grundhypothesen der Bohrschen Theorie eine starke experimentelle Stütze zu geben.

---

## Röntgenspektren und Bohrsche Atomtheorie.

*Von D. Coster, Kopenhagen.*

### *§ 1. Klassifikation der Röntgenspektren.*

Als 1913 die ersten Bohrschen Arbeiten über das Wasserstoffspektrum erschienen, war es durch die Arbeiten von *Balmer, Rydberg, Ritz, Kayser* und andere schon gelungen, die Frequenzen der Spektrallinien der meisten Elemente in den ersten Vertikalreihen des periodischen Systems in übersichtlicher Weise formell darzustellen durch die Differenzen je zweier Spektralterme, und es waren schon verschiedene Gesetzmäßigkeiten der Spektren dieser Elemente in ihrer Termdarstellung studiert. Von *Bohr* wurden dann diese Spektralterme in bekannter Weise in Verbindung gebracht mit den verschiedenen stationären Zuständen des betreffenden Atoms, und zwar wurde jeder einzelne Term gedeutet als die Energie eines bestimmten stationären Zustandes dividiert durch die Plancksche Konstante $h$. Wollte man nun das Zahlenmaterial, das die Röntgenspektroskopie seit *Mosleys* Entdeckung im Jahre 1914 in immer anschwellender Fülle lieferte, im Sinne von *Bohr* zur Vertiefung unserer Kenntnisse des Atoms verwerten, so war es in erster Stelle erforderlich, zu versuchen, die Frequenzen der Röntgenlinien in Spektraltermen aufzulösen, die Spektralterme in ein Schema einzuordnen, und die Gesetzmäßigkeiten dieses Schemas zu studieren. Zur Lösung dieser Aufgabe haben verschiedene Forscher[1]) beigetragen. Das Termschema für die schwersten Elemente, zu dem man schließlich gelangt ist, wurde schon früher in dieser Zeitschrift[2]) diskutiert; für das Verständnis des Folgenden möchte ich es hier nochmals kurz besprechen und zu gleicher Zeit die Gelegenheit benützen, etwas näher auf seinen Zusammenhang mit der Bohrschen Theorie einzugehen.

Fig. 1 gibt das Term- oder Niveauschema, so wie wir das für das Edelgas Emanation (86) erwarten müssen. Die horizontalen Geraden geben die verschiedenen Niveaus an, während die ver-

[1]) Siehe das Literaturverzeichnis am Schluß.

[2]) *G. Wentzel*, Die Naturwissenschaften *10*, 369, 1922, und *M. v. Laue*, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften *1*, 256, 1922.

Tabelle 1.

| | K | $L_I$ | $L_{II}$ | $L_{III}$ | $M_I$ | $M_{II}$ | $M_{III}$ | $M_{IV}$ | $M_V$ | $N_I$ | $N_{II}$ | $N_{III}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 92 U | 8477,0 | 1603,5 | 1543,1 | 1264,3 | 408,9 | 382,1 | 317,2 | 274,0 | 261,0 | 106,6 | 95,7 | 77,1 |
| 90 Th | 8073,5 | 1509,7 | 1541,5 | 1200,6 | 381,6 | 354,4 | 298,0 | 256,6 | 244,9 | 98,6 | 90,2 | 70,2 |
| 83 Bi | 6646,7 | 1207,9 | 1159,9 | 990,0 | 295,0 | 273,6 | 234,0 | 199,4 | 191,4 | 71,0 | 58,7 | 50,3 |
| 82 Pb | 6463,0 | 1169,3 | 1121,9 | 960,5 | 283,8 | 262,3 | 226,0 | 190,5 | 183,0 | 66,0 | 55,4 | 49,3 |
| 81 Tl | 6289,0 | 1132,4 | 1084,2 | 933,2 | 273,9 | 253,8 | 219,2 | 184,8 | 176,8 | 63,7 | 53,6 | 44,9 |
| 80 Hg | 6115,9 | 1094,6 | 1048,6 | 906,1 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 79 Au | 5940,4 | 1060,2 | 1014,2 | 878,5 | 252,9 | 235,1 | 202,8 | 169,3 | 163,0 | 58,0 | 49,1 | 42,8 |
| 78 Pt | 5764,0 | 1026,8 | 978,7 | 852,0 | 243,4 | 227,3 | 198,0 | 162,3 | 156,4 | 52,5 | 48,7 | 42,3 |
| 74 W | 5113,8 | 890,6 | 850,1 | 751,6 | 207,6 | 188,9 | 167,4 | 137,8 | 132,2 | 43,6 | 35,6 | 30,6 |
| 73 Ta | — | 860,3* | 821,0 | 728,6 | 200,1 | 181,0* | 160,7* | 132,8 | 128,4 | 41,7 | 33,0* | 30,0* |
| 71 Cp | — | 801,1* | 763,1* | 682,0* | 184,5* | 167,0* | 149,4* | 121,7* | 117,9* | 37,7* | 30,9* | 27,2* |
| 70 Yb | — | 773,4* | 735,7* | 659,6* | 177,5* | 161,1* | 144,7* | 116,8* | 113,2* | 36,6* | 29,9* | 26,4* |
| 68 Er | — | 718,1* | 682,8* | 616,0* | 163,8* | 147,3* | 132,2* | 107,0* | 104,2* | 33,2* | 26,9* | 23,4* |
| 67 Ho | 4115,9 | 692,9* | 657,4* | 595,0* | 157,3* | 142,4* | 129,0* | 103,0* | 100,0* | 32,1* | 26,6* | 23,5* |
| 66 Dy | 3972,5 | 666,9* | 632,3* | 574,1* | 150,9* | 136,1* | 123,7* | 98,3* | 95,6* | 30,8* | 25,3* | 22,4* |
| 65 Tb | — | 642,4* | 608,2* | 553,8* | 145,0* | 130,9* | 119,4* | 94,1* | 91,6* | 29,3* | 24,1* | 21,8* |
| 64 Gd | 3711,9 | 617,4* | 584,3* | 533,7* | 138,6* | 124,6* | 114,2* | 89,8* | 87,4* | 28,3* | 22,2* | 20,2* |
| 63 Eu | 3583,4 | 593,6* | 561,3 | 514,1 | 132,9 | 119,5* | 109,6* | 85,8 | 83,5 | 26,9 | 21,9* | 19,7* |
| 62 Sm | 3457,0 | 570,7* | 539,0 | 495,0 | 127,1 | 114,3* | 105,3* | 81,9 | 79,9 | 25,8 | 20,2* | 18,8* |
| 60 Nd | 3214,2 | 525,8* | 495,9 | 457,9 | 116,6 | 104,4* | 96,4* | 74,3 | 72,7 | 23,8 | 18,6* | 17,2* |
| 59 Pr | 3093,3 | 504,2* | 474,7 | 439,4 | 111,4 | 99,0* | 92,1* | 70,1 | 68,6 | 22,5 | 18,0* | 16,7* |
| 58 Ce | 2972,2 | 483,0* | 454,4 | 421,9 | 105,9 | 94,2* | 87,8* | 66,7 | 65,4 | 21,7 | 17,0* | 15,8* |
| 56 Ba | 2756,4 | 442,3 | 414,7 | 386,7 | 95,4 | 84,9 | 79,4 | 58,8 | 57,7 | 18,8 | 15,3 | 14,4 |
| 55 Cs | 2649,1 | 421,8 | 395,0 | 369,5 | 89,6 | 70,3 | 74,4 | 54,8 | 53,8 | 18,8 | 15,3 | 14,4 |
| 53 J | 2448,3 | 382,6 | 357,6 | 336,0 | — | 69,0 | 64,8 | 46,8 | 46,0 | — | — | — |
| 52 Te | 2345,0 | 364,1 | 339,6 | 320,1 | 74,5 | 64,4 | 60,5 | 43,2 | 42,5 | 12,7 | 8,8 | |
| 51 Sb | 2241,7 | 346,1 | 321,9 | 304,3 | 69,3 | 59,9 | 56,4 | 39,5 | 38,8 | 11,1 | 7,2 | |
| 47 Ag | 1878,9 | 279,5 | 260,0 | 247,3 | 53,3 | 43,5 | 41,2 | 27,9 | 27,5 | 7,5 | 3,3 | |
| 45 Rh | 1709,1 | 253,4 | 231,4 | 220,9 | 45,8 | 39,7 | 38,5 | 22,5 | 22,2 | 5,3 | 5,0 | |
| 42 Mo | 1473,1 | 211,9 | 193,9 | 186,2 | 37,6 | 30,5 | 29,7 | 17,4 | 17,2 | 4,7 | 3,0 | |
| 41 Nb | 1401,3 | — | 181,4 | 174,4 | 35,1 | — | — | 15,0 | 14,9 | 4,0 | — | |
| 40 Zr | 1325,8 | — | 169,6 | 163,5 | 31,4 | — | — | 13,0 | | 3,5 | — | |
| 29 Cu | 661,1 | — | 71,3 | 69,8 | — | 5,2 | | 0 | | — | — | |
| 28 Ni | 612,0 | — | 62,6 | 61,3 | — | 3,3 | | — | | — | — | |
| 27 Co | 568,9 | — | 59,7 | 58,5 | — | 5,3 | | — | | — | — | |
| 26 Fe | 523,8 | — | 53,2 | 52,2 | — | 4,0 | | — | | — | — | |
| 25 Mn | 482,4 | — | 48,7 | 47,9 | — | 4,2 | | — | | — | — | |
| 24 Cr | 441,1 | — | 43,0 | 42,3 | — | 3,5 | | — | | — | — | |
| 23 Va | 402,3 | — | 38,2 | 37,6 | — | 2,6 | | — | | — | — | |
| 22 Ti | 365,4 | — | 32,6 | 32,2 | — | 2,2 | | — | | — | — | |
| 21 Sc | 331,2 | — | 30,3 | 30,0 | — | 2,7 | | — | | — | — | |
| 20 Ca | 297,5 | — | 25,9 | 25,6 | — | 2,0 | | — | | — | — | |
| 19 K | 265,3 | — | 21,4 | 21,2 | — | 0,9 | | — | | — | — | |
| 17 Cl | 207,8 | — | 14,8 | 14,7 | — | 0,4 | | — | | — | — | |
| 16 S | 181,8 | — | 11,8 | | — | 0,3 | | — | | — | — | |
| 15 P | 158,3 | — | 9,9 | | — | 0,8 | | — | | — | — | |
| 13 Al | 114,7 | — | 5,2 | | — | 0 | | — | | — | — | |
| 12 Mg | 95,8 | — | 3,5 | | — | — | | — | | — | — | |

* Interpoliert oder aus einem interpolierten Wert berechnet.

*Niveauwerte (T/R).*

| $N_{IV}$ | $N_V$ | $N_{VI}$ | $N_{VII}$ | $O_I$ | $O_{II}$ | $O_{III}$ | $O_{IV}$ | $O_V$ | $P_I$ | $P_{III}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 56,3 | 53,6 | 28,4 | 27,6 | 23,9 | 18,2 | 11,9 | 8,6 | 6,0 | 2,7 | 1,8 | 92 U |
| 51,2 | 48,7 | 24,8 | 24,1 | 19,8 | 16,2 | — | 5,5 | 4,9 | 0,9 | 1,6 | 90 Th |
| 35,7 | 33,7 | 13,6 | 13,0 | — | 10,2 | 8,0 | 2,0 | | — | 0,1 | 83 Bi |
| 32,2 | 30,5 | 10,8 | 10,3 | 10,3 | 8,0 | 6,4 | 0,8 | | — | — | 82 Pb |
| 30,6 | 29,0 | 10,0 | 9,6 | 10,6 | 9,1 | 7,4 | 1,7 | | — | — | 81 Tl |
| — | — | — | — | — | — | — | — | | — | — | 80 Hg |
| 26,4 | 25,0 | 6,4 | | 7,8 | 8,3 | | 0,8 | | — | — | 79 Au |
| 24,5 | 23,2 | 5,2 | | 7,1 | 8,6 | | 0,4 | | — | — | 78 Pt |
| 18,7 | 17,8 | 2,5 | | 5,2 | 2,9 | | (0) | | — | — | 74 W |
| 18,0 | 17,2 | 2,5 | | 5,3 | 2,6* | | — | | — | — | 73 Ta |
| 16,2* | 15,5* | 1,3* | | 4,9* | 2,5* | | — | | — | — | 71 Cp |
| 15,2* | 14,6* | 1,0* | | — | 2,5* | | — | | — | — | 70 Yb |
| 13,4* | 12,8* | 0,3* | | 4,1* | 2,4* | | — | | — | — | 68 Er |
| 12,7* | 12,2* | 0,1* | | — | 2,4* | | — | | — | — | 67 Ho |
| 11,9* | 11,4* | (—0,2)* | | 2,9* | 2,5* | | — | | — | — | 66 Dy |
| 11,5* | 11,1* | — | | 3,5* | 2,4* | | — | | — | — | 65 Tb |
| 11,0* | 10,6* | — | | 3,5* | 2,4* | | — | | — | — | 64 Gd |
| 10,4 | 10,1 | — | | 2,9 | — | | — | | — | — | 63 Eu |
| 10,1 | 9,8 | — | | 3,0 | 2,3* | | — | | — | — | 62 Sm |
| 9,6 | 9,3 | — | | 3,2 | 2,5* | | — | | — | — | 60 Nd |
| 8,8 | 8,5 | — | | 2,6 | 2,2* | | — | | — | — | 59 Pr |
| 8,7 | 8,5 | — | | 3,1 | 2,2* | | — | | — | — | 58 Ce |
| 7,1 | 6,9 | — | | 2,1 | 2,4 | | — | | — | — | 56 Ba |
| 6,1 | 5,9 | — | | 2,1 | 1,7 | | — | | — | — | 55 Cs |
| 4,4 | 4,2 | — | | — | — | | — | | — | — | 53 J |
| 3,4 | 3,3 | — | | — | 0,4 | | — | | — | — | 52 Te |
| 2,3 | 2,2 | — | | (0) | 0,1 | | — | | — | — | 51 Sb |
| 0,6 | | — | | — | — | | — | | — | — | 47 Ag |
| (—0,3) | | — | | — | — | | — | | — | — | 45 Rh |
| 0,5 | | — | | — | — | | — | | — | — | 42 Mo |
| — | | — | | — | — | | — | | — | — | 41 Nb |
| — | | — | | — | — | | — | | — | — | 40 Zr |
| — | | — | | — | — | | — | | — | — | 29 Cu |
| — | | — | | — | — | | — | | — | — | 28 Ni |
| — | | — | | — | — | | — | | — | — | 27 Co |
| — | | — | | — | — | | — | | — | — | 26 Fe |
| — | | — | | — | — | | — | | — | — | 25 Mn |
| — | | — | | — | — | | — | | — | — | 24 Cr |
| — | | — | | — | — | | — | | — | — | 23 Va |
| — | | — | | — | — | | — | | — | — | 22 Ti |
| — | | — | | — | — | | — | | — | — | 21 Sc |
| — | | — | | — | — | | — | | — | — | 20 Ca |
| — | | — | | — | — | | — | | — | — | 19 K |
| — | | — | | — | — | | — | | — | — | 17 Cl |
| — | | — | | — | — | | — | | — | — | 16 S |
| — | | — | | — | — | | — | | — | — | 15 P |
| — | | — | | — | — | | — | | — | — | 13 Al |
| — | | — | | — | — | | — | | — | — | 12 Mg |

tikalen Pfeile die möglichen Übergänge, mit denen die Aussendung der betreffenden Spektrallinien verknüpft ist, darstellen. Eine Röntgenlinie kommt dadurch zustande, daß erst aus dem Inneren des Atoms durch Bombardement mit Kathodenstrahlen oder durch Strahlungsabsorption ein Elektron entfernt wird, und dann ein Elektron, aus einer weniger stark gebundenen Gruppe in die leere Stelle „hineinfällt". Die Energieniveaus im Schema 1[3]) stellen also die verschiedenen möglichen Energiezustände eines Atoms dar, das ein Elektron aus seinem Inneren verloren hat, oder wie man sagen könnte, eines einfach ionisierten Atoms[4]). Die verschiedenen Niveaus sind charakterisiert durch ein Zahlensymbol der Form

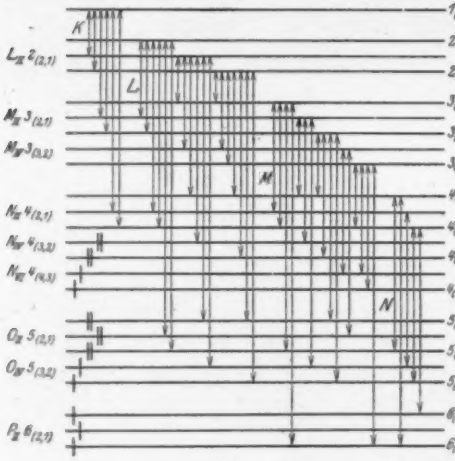



Fig. 1.

$n(k_1, k_2)$. Die Übergänge zwischen den Niveaus sind folgenden Bedingungen unterworfen: 1. $k_1$ ändert sich immer um eine Einheit, 2. $k_2$ ändert sich um eine Einheit oder bleibt konstant, 3. $n$ kann nicht konstant bleiben. In der Figur sind in der Regel nur die Linien eingetragen, welche für Elemente in der Umgebung des Edelgases Emanation wirklich gemessen sind (die $K$-Linien sind wegen experimenteller Schwierigkeiten in diesem Gebiet noch nicht studiert). Wie wir sehen, genügen alle diese Linien den Auswahlregeln[5]). Weiter sind auch fast ausnahmslos alle Übergänge, die infolge der gegebenen Regel möglich sind, von Spektrallinien vertreten. Die Ausnahmen sind nur bei Kombinationen mit $O$- oder $P$-Niveaus zu finden, teils weil die entsprechenden Spektrallinien zu große Wellenlängen haben, um mit unseren jetzigen Hilfsmitteln gemessen werden zu können ($N$-Linien), teils wegen anderer experimentellen Schwierigkeiten.

Mit Hilfe des Niveauschemas der Fig. 1 kann man jetzt aus den empirisch gefundenen Werten der Röntgenemissionslinien oder Absorptionsdiskontinuitäten die verschiedenen Spektralterme („Niveauwerte") berechnen. Sie sind, ausgedrückt in Vielfachen der Rydbergschen Konstante, zusammengestellt worden in Tabelle 1 (= 109 737 $cm^{-1}$ welches korrespondiert mit 13,54 Volt). Diese Tabelle ist eine Arbeit von *Bohr* und dem Verfasser entnommen (11)[6]). Für die Angabe der bei der Zusammenstellung der Tabelle benutzten Arbeiten und weitere Besonderheiten sei auf diese Arbeit verwiesen. Die $N$- und $O$-Werte der schwersten Elemente sind teilweise von neuem berechnet, wobei die neuen Messungen von *Hjalmar* (12) in der $M$- und $N$-Serie benutzt werden konnten. Weiter sind einige Werte für $P$-Niveaus hinzugefügt. Es muß hier aber darauf hingewiesen werden, daß ein großer Teil der $M$-Linien und die $N$-Linien nur für die Elemente U und Th gefunden werden konnten, was ihre Identifikation etwas unsicher macht. Dies und die experimentellen Fehler, welche schon den $M$-Niveaus anhaften, machen natürlich die $N$-, $O$- und $P$-Niveaus ziemlich unsicher. Sehr oft kann hier der Fehler bis zwei Einheiten in den Frequenzen betragen, in einzelnen Fällen sogar etwas mehr.

### § 2. *Bohrs Theorie des Atombaus*[7]).

Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die verschiedenen Gruppen und Untergruppen der Elektronen im normalen Atom bei denjenigen Elementen, für die es möglich ist, auch auf die Besetzung der äußeren Elektronengruppen mit ziemlich großer Sicherheit zu schließen[8]). Die verschiedenen Elektronengruppen sind durch zwei Quantenzahlen $n$ und $k$ charakterisiert, welche dieselbe Bedeutung haben wie diejenige, die in *Sommerfelds* Theorie der Feinstruktur des Wasserstoffspektrums auftreten. Wo noch einige Unsicherheit für die äußersten Gruppen herrscht, ist dies in den Tabellen angegeben durch die Einklammerung der Zahl der Elektronen mit den höchsten Quantenzahlen. Aus der Tabelle ist zu ersehen, bei welchem Element ein Elektron einer bestimmten Gruppe zum ersten Male auftritt.

*Bohrs* Theorie gibt nun sowohl Rechenschaft von der Periodizität in den Eigenschaften der Ele-

[3]) Die Distanzen zwischen den verschiedenen Niveaus sind in der Figur deutlichkeitshalber nicht proportional mit deren Energiedifferenz gezeichnet.

[4]) Es gibt noch einige schwächere Röntgenlinien, die von mehrfach ionisierten Atomen ausgesandt werden (vgl. (8), (9) und (10) des Literaturverzeichnisses). Die diesbezüglichen Niveaus sind in die Figur nicht aufgenommen.

[5]) Immerhin wurden bei einigen Elementen einige sehr schwache Linien beobachtet, deren Auftreten einen Verstoß gegen die ersten zwei Regeln bedeutet.

[6]) Die eingeklammerten Zahlen verweisen nach dem Literaturverzeichnis am Schluß.

[7]) Im folgenden werden diejenigen Resultate der Bohrschen Theorie, welche für eine weitere Diskussion in § 3 besonders von Interesse sind, nochmals kurz zusammengestellt.

[8]) Siehe vor allem auch die farbige Atomtafel neben S. 556.

Tabelle 2. *Elektronenbahntypen der Elemente.*

| | $1_1$ | $2_1$ $2_2$ | $3_1$ $3_2$ $3_3$ | $4_1$ $4_2$ $4_3$ $4_4$ | $5_1$ $5_2$ $5_3$ $5_4$ $5_5$ | $6_1$ $6_2$ $6_3$ $6_4$ $6_5$ $6_6$ | $7_1$ $7_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 H ..... | 1 | | | | | | |
| 2 He ..... | 2 | | | | | | |
| 3 Li ..... | 2 | 1 | | | | | |
| 4 Be ..... | 2 | 2 | | | | | |
| 5 B ..... | 2 | 2 (1) | | | | | |
| — — | — | — — | | | | | |
| 10 Ne ..... | 2 | 4 4 | | | | | |
| 11 Na ..... | 2 | 4 4 | 1 | | | | |
| 12 Mg ..... | 2 | 4 4 | 2 | | | | |
| 13 Al ..... | 2 | 4 4 | 2 1 | | | | |
| — — | — | — — | — — | | | | |
| 18 A ..... | 2 | 4 4 | 4 4 | | | | |
| 19 K ..... | 2 | 4 4 | 4 4 | 1 | | | |
| 20 Ca ..... | 2 | 4 4 | 4 4 | 2 | | | |
| 21 Sc ..... | 2 | 4 4 | 4 4 1 | (2) | | | |
| 22 Ti ..... | 2 | 4 4 | 4 4 2 | (2) | | | |
| — — | — | — — | — — — | — | | | |
| 29 Cu ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 1 | | | |
| 30 Zn ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 1 | | | |
| 31 Ga ..... | 8 | 4 4 | 6 6 6 | 2 1 | | | |
| — — | — | — — | — — — | — — | | | |
| 36 Kr ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 4 4 | | | |
| 37 Rb ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 4 4 | 1 | | |
| 38 Sr ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 4 4 | 2 | | |
| 39 Y ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 4 4 1 | (2) | | |
| 40 Zr ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 4 4 2 | (2) | | |
| — — | — | — — | — — — | — — — | — | | |
| 47 Ag ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 6 6 6 | 1 | | |
| 48 Cd ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 6 6 6 | 2 | | |
| 49 In ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 6 6 6 | 2 1 | | |
| — — | — | — — | — — — | — — — | — — | | |
| 54 X ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 6 6 6 | 4 4 | | |
| 55 Cs ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 6 6 6 | 4 4 | 1 | |
| 56 Ba ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 6 6 6 | 4 4 | 2 | |
| 57 La ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 6 6 6 | 4 4 1 | (2) | |
| 58 Ce ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 6 6 6 1 | 4 4 1 | (2) | |
| 59 Pr ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 6 6 6 2 | 4 4 1 | (2) | |
| — — | — | — — | — — — | — — — — | — — — | — | |
| 71 Cp ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 8 8 8 8 | 4 4 1 | (2) | |
| 72 Hf ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 8 8 8 8 | 4 4 2 | (2) | |
| — — | — | — — | — — — | — — — — | — — — | — | |
| 79 Au ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 8 8 8 8 | 6 6 6 | 1 | |
| 80 Hg ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 8 8 8 8 | 6 6 6 | 2 | |
| 81 Tl ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 8 8 8 8 | 6 6 6 | 2 1 | |
| — — | — | — — | — — — | — — — — | — — — | — — | |
| 86 Em ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 8 8 8 8 | 6 6 6 | 4 4 | |
| 87 — ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 8 8 8 8 | 6 6 6 | 4 4 | 1 |
| 88 Ra ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 8 8 8 8 | 6 6 6 | 4 4 | 2 |
| 89 Ac ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 8 8 8 8 | 6 6 6 | 4 4 1 | (2) |
| 90 Th ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 8 8 8 8 | 6 6 6 | 4 4 2 | (2) |
| — — | — | — — | — — — | — — — — | — — — | — — — | — |
| 118? | 2 | 4 4 | 6 6 5 | 8 8 8 8 | 8 8 8 8 | 6 6 6 | 4 4 |

mente, wie sie im periodischen System zum Ausdruck kommt, wie von den an einzelnen Stellen des Systems auftretenden Abweichungen der Periodizität. Die chemischen und optischen Eigenschaften der Elemente hängen in erster Stelle von den äußersten Elektronengruppen ab, und die Periodizität dieser Eigenschaften beruht auf einer Art Wiederholung dieser Elektronengruppen. Auf Tabelle 2 geht dies für die ersten Elemente der Perioden hervor. Wenn wir zum Beispiel die Alkalimetalle (Li, Na, K, Rb und Cs und das unbekannte Element 87) betrachten, so sehen wir, daß hier mit Ausnahme von Lithium, das sich auch im allgemeinen nicht so nahe den anderen Alkalimetallen anschließt, die zwei äußersten Elektronengruppen große Übereinstimmung zeigen. Der Unterschied ist nur, daß die Hauptquantenzahlen dieser Gruppen für jedes folgende Alkalimetall um eins größer werden. Die Elektronen, welche sich im allgemeinen in rotierenden exzentrischen Bahnen bewegen, tauchen während ihres Umlaufes in die weiter innen liegende Elektronenhülle hinein, und der obenerwähnte Unterschied der Hauptquantenzahlen der äußersten Elektronengruppen homologer Elemente ist vor allem einem Unterschied in dem inneren Teil der Bahnen zuzuschreiben, während die äußeren Schlingen der betreffenden Bahnen einander sehr ähnlich sind.

Die Abweichungen von der Periodizität werden in Zusammenhang gebracht mit der Ausbildung einer inneren Elektronengruppe. Die verschiedenen Untergruppen von Elektronen treten nämlich nicht in der Reihenfolge im periodischen System auf, wie sie in der oberen Zeile der Tabelle angegeben worden sind. Wenn wir z. B. von Argon zum Kalium übergehen, so ist das neue Elektron, das gebunden wird, nicht ein $3_2$-, sondern ein $4_1$-Elektron, das für K stärker gebunden ist als ein Elektron in einer $3_2$-Bahn. Ein gutes Verständnis dieses Umstandes ist von Bedeutung für eine richtige Einsicht in *Bohrs* Theorie. Wenn wir den Bindungsprozeß eines einzigen Elektrons durch einen positiven Kern betrachten, so wie er im Falle der Aussendung des Wasserstoffspektrums stattfindet, so ist in erster Annäherung die Bindungsenergie umgekehrt proportional mit der zweiten Potenz der Hauptquantenzahl, und in diesem Falle ist das Elektron in einer $3_2$-Bahn stärker gebunden als in einer $4_1$-Bahn. Im Falle des Kaliums liegen die Verhältnisse jedoch komplizierter. Während der Bindung des 19. Elektrons ist der Kern schon von 18 Elektronen umgeben. Wegen der starken Exzentrizität der $4_1$-Bahn ist der Minimalabstand des Elektrons, das sich in dieser Bahn bewegt, zu dem Kern geringer als die Dimensionen der Bahnen der früher gebundenen Elektronen. Das Elektron, das in einer $4_1$-Bahn gebunden ist, taucht also während seines Umlaufes ganz in die innere Elektronenhülle hinein, so daß es in einem Teil seiner Bahn selbst noch näher an den Kern herankommt als die Elektronen, welche in $1_1$-Bahnen gebunden sind. Ein Elektron in einer zirkularen $3_2$-Bahn hingegen bleibt während seines Umlaufes an der Außenseite des Atoms. Es ist also klar, daß für Kalium der Einfluß der übrigen 18 Elektronen auf die Stärke der Bindung des 19. Elektrons anders in Rechnung gebracht werden muß, wenn dies in einer $4_1$-Bahn, als wenn es in einer $3_2$-Bahn gebunden wird. Und aus dem optischen Spektrum kann man ablesen, daß dieser Unterschied in „Abschirmung" der übrigen Elektronen auf das 19. Elektron für die zwei besprochenen Bahntypen so viel ausmacht, daß ein Elektron in einer $4_1$-Bahn bei Kalium stärker gebunden ist als in einer $3_2$-Bahn, so daß diese erste Bahn auch wirklich im normalen Kaliumatom auftritt. Ähnliches gilt noch für Ca, wo schon zwei $4_1$-Elektronen vorhanden sind. Für die Elemente mit höherer Ordnungszahl wird aber der Einfluß der 18 erst gebundenen Elektronen relativ zur Kernladung immer kleiner, und wir müssen erwarten, daß schließlich ein Element kommen muß, wo ein Elektron in einer $3_2$-Bahn in dasselbe Gebiet des Atoms gelangt wie die bereits vorhandenen Elektronen der dreiquantigen Gruppe, und stärker gebunden ist als das in einer $4_1$-Bahn, und für dies Element wird dann auch wirklich im normalen Atom ein $3_2$-Elektron auftreten. Dies ist schon bei Scandium der Fall, und bei diesem Element beginnt dann die Ausbildung der inneren dreiquantigen Elektronengruppen von einer Gruppe von 8 Elektronen, verteilt in zwei Untergruppen, zu einer Gruppe von 18 Elektronen, verteilt in drei Untergruppen. Wie die Ausbildung der dreiquantigen Elektronengruppe vor sich geht, ist nicht näher bekannt; wir wissen nur, daß sie die Ursache ist der Anomalie in der bezüglichen Elementenreihe (Eisentriade), und daß im normalen Kupferatom die vollständige Ausbildung dieser Gruppe erreicht ist. Einer Art Wiederholung des beschriebenen Vorganges begegnen wir in der Elementenreihe Y (39) — Ag (47), wo in ganz analoger Weise die vierquantige Elektronengruppe sich von einer Gruppe von 8 zu einer Gruppe von 18 ausbildet. Beim La (57) scheint dann eine Elementenreihe anzufangen, wo die Ausbildung der fünfquantigen Elektronengruppe von 8 zu 18 Elektronen vor sich geht. In dem normalen Atom des Lanthans und der Elemente mit niedrigerer Atomzahl sind aber noch keine Elektronen in $4_3$-Bahnen vorhanden, weil für diese Elemente das Elektron in einer zirkularen $4_3$-Bahn, aus analogen Gründen, wie das soeben bei der Bindung des $3_2$-Elektrons besprochen wurde, schwächer gebunden ist als das 5- oder 6quantige Valenzelektron. Wenn man aber zu Elementen mit höherer Ordnungszahl übergeht, so muß man auch erwarten, daß man schließlich auf ein Element stößt, wo das 55. Elektron in einer $4_3$-Bahn mindestens so stark gebunden ist wie die 6quantigen Valenzelektronen. Dies ist nun bei Ce (58) schon

der Fall, und hier fängt eine Reihe von Elementen an, wo die innere 4quantige Elektronengruppe von einer Gruppe von 18 Elektronen, verteilt in drei Untergruppen von 6 Elektronen, zu einer Gruppe mit vier Untergruppen von je 8 Elektronen komplettiert wird. Während dieser Komplettierung bleibt die Besetzung der 5- und der 6quantigen Gruppen so, wie sie schon aus der Bohrschen Theorie in jüngster Zeit zu der Entdeckung des Elementes Hafnium Anlaß gegeben (13). Eine schöne Erläuterung des oben Gesagten gibt die aus den Bohrschen Arbeiten übernommene Fig. 2, wo die homologen Elemente durch Striche verbunden sind, während die Elemente, wo eine Ausbildung einer inneren Gruppe stattfindet, eingerahmt sind.

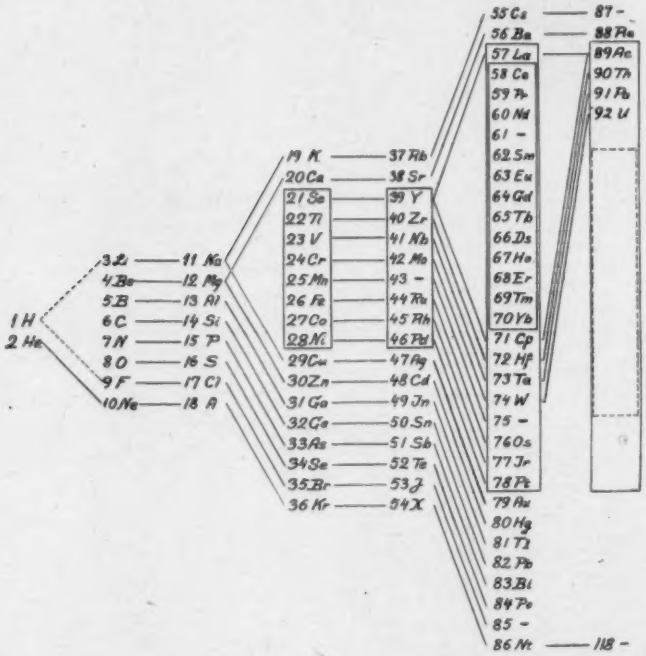



Fig. 2.

bei Lanthan war, und diesem Umstand ist die große Ähnlichkeit der seltenen Erden, was ihre chemischen Eigenschaften betrifft, zuzuschreiben. Bei Cp (71) ist die 4quantige Elektronengruppe vollständig, und bei dem nächsten Element Hf (72) kann die eben bei Lanthan angefangene Ausbildung der 5quantigen Gruppe von einer Gruppe von zweimal 4 zu einer Gruppe von dreimal 6 Elektronen weitergehen, eine Ausbildung einer inneren Gruppe vom selben Charakter, so wie wir ihr schon bei den Elementen 21—29 (hier ist es die 3quantige Gruppe) und bei den Elementen 39—47 (die 4quantige Gruppe) begegnet sind. Hieraus muß man schließen, daß das Element 72 mit Zirkon chemisch homolog ist, ebenso wie die auf 72 folgenden Elemente mit den beziehungsweise auf Zirkon folgenden Elementen homolog sind. Bekanntlich hat diese Folgerung

### *§ 3. Bestätigung der Bohrschen Theorie durch die Röntgenspektroskopie.*

Wie wir im vorigen Paragraphen gesehen haben, ist es *Bohr* gelungen, für sehr viele Elemente die Gruppeneinteilung der Elektronen im Atom und deren Bahntypen anzugeben. Im besonderen war es ihm möglich, festzustellen, an welcher Stelle des periodischen Systems eine Elektronenbahn eines bestimmten Typus zum ersten Male auftritt. Einer der schönsten Erfolge seiner Theorie war es weiter, daß *Bohr* imstande war, die Unregelmäßigkeiten im periodischen System in ganz natürlicher Weise mit einem weiteren Ausbau einer inneren Elektronengruppe im Zusammenhang zu bringen, der sich als eine notwendige Folge der benützten allgemeinen quantentheoretischen Annahmen über die Elek-

tronenbahnen ergibt. Es ist bis jetzt noch nicht möglich gewesen, den Ausbau einer inneren Elektronengruppe im einzelnen zu verfolgen, wohl aber kann man in allen Fällen genau angeben, wo dieser Ausbau seinen Anfang nimmt, und bei welchem Element die bezügliche Elektronengruppe wieder zum ersten Male eine abgeschlossene Konfiguration erreicht hat. Wir werden im folgenden sehen, wie die Aussagen der Bohrschen Theorie in bezug auf das erstmalige Auftreten eines bestimmten Elektronenbahntypus und die Ausbildung der inneren Elektronengruppen durch eine nähere Untersuchung der Röntgenspektren bestätigt werden. Diese Bestätigung erscheint um so wertvoller, wenn man bedenkt, daß sie erst nach der Aufstellung der Theorie im Jahre 1921, durch die neuen im Lunder Institute ausgeführten Messungen, erbracht werden konnte.

Wir werden jetzt zu einer näheren Betrachtung der Fig. 1 übergehen. Die Figur gibt die Niveaus und die zugehörigen Linien an, wie wir sie für das Edelgas Emanation erwarten müssen. Außerdem sind die Niveaus, welche zwischen Emanation und Xenon wegfallen, mit einem vertikalen Strich angedeutet, während die mit zwei vertikalen Strichen versehenen Niveaus zwischen Xenon und Krypton ausfallen. Die Niveaus sind durch Zahlensymbole der Form $n(k_1, k_2)$ charakterisiert, und es sind hier dieselben Werte von $n$ und $k$ benutzt, wie in der Tabelle 2 für die Quantensymbole der Untergruppen von Elektronen der drei Edelgase Em, Xe, Kr. Eine Komplikation tritt aber dadurch auf, daß es mehr Niveaus als Untergruppen von Elektronen im Atom gibt, und hiermit steht gerade die Einführung von zwei $k$-Werten für die Niveaus in Zusammenhang. Wenn wir uns einen Augenblick denken, daß die Niveaus mit ungleichen Werten für $k_1$ und $k_2$ und deren zugehörige Linien (das sind also die Niveaus, wo in der Figur die Symbole zur linken Seite geschrieben sind) wegfallen, so bekommen wir ein Schema, wie wir es vielleicht zunächst erwarten sollten. Mit jeder Elektronengruppe im Atom korrespondiert jetzt ein Niveau, und die Übergänge zwischen den Niveaus sind der Bedingung unterworfen, daß die azimutale Quantenzahl $k$ (wir brauchen in dem vereinfachten Schema nur einen $k$-Wert beizubehalten) sich um eine Einheit ändert, eine Auswahlregel, die wir schon von den optischen Spektren her kennen, und die dort durch das Korrespondenzprinzip begründet wird. Diese Niveaus mit gleichen $k$-Werten werden von *Bohr* „normale" Niveaus genannt. Wie eine eingehende Untersuchung des empirischen Materials gezeigt hat, treten die zu einem normalen Niveau gehörigen Linien erst dort im periodischen System auf, wo die zugehörige Untergruppe von Elektronen anfängt aufzutreten; die bezüglichen Linien sind anfangs sehr schwach, aber ihre Intensität relativ zu den anderen Linien wächst, wenn die zugehörige Untergruppe von Elektronen sich ausbildet[9]). Für eine nähere Diskussion dieser Frage sei auf die Arbeiten (9) verwiesen.

Die Niveaus mit ungleichen Werten für $k_1$ und $k_2$ werden als „anomale"[10]) Niveaus bezeichnet. Rein empirisch hängt ein „anomales" Niveau mit zwei normalen Niveaus in folgender Weise zusammen. Wenn man im periodischen System von leichteren nach schwereren Elementen fortschreitet, tritt ein anomales Niveau zu gleicher Zeit auf mit dem normalen Niveau derselben Gruppe, für das $k_1$ denselben Wert hat, und es bildet mit diesem Niveau ein „Relativitätsdublett", während es mit dem normalen Niveau, mit dem es den Wert für $k_2$ gemeinsam hat, ein „Abschirmungsdublett" bildet. Zur Erläuterung dieses Sachverhaltes möchten wir das Folgende anführen. Der Unterschied in der Bindungsstärke der Elektronen zweier Untergruppen mit derselben Hauptquantenzahl, aber verschiedener azimutaler Quantenzahl ist erstens bedingt durch die relativistische Massenveränderlichkeit des Elektrons. Diese bewirkt einen Energieunterschied, der in erster Annäherung mit der vierten Potenz der effektiven Kernladung ansteigt und der bei den Kernladungszahlen 1 und 2 nach *Sommerfeld* für die Feinstruktur des Wasserstoffspektrums und des ihm ähnlichen Heliumfunkenspektrums ausschlaggebend ist. Weiter ist die Bindungsstärke dadurch verschieden, daß wegen der verschiedenen Lagen der betrachteten Elektronen relativ zu den übrigen Elektronen im Atom der Einfluß der letzteren auf die Bindungsstärke des ersteren in den zwei Fällen nicht dieselbe ist. Dieser Unterschied der Abschirmungswirkung der übrigen Elektronen gibt, wie leicht einzusehen ist, Anlaß zu einem Energieunterschied, der mit der ersten Potenz der effektiven Kernladung wächst. In schöner Übereinstimmung hiermit ist, daß die Energiedifferenz zwischen zwei aufeinanderfolgenden „normalen" Niveaus sich zusammensetzen läßt aus zwei Teilen: einem Relativitätsterm und einem Abschirmungs-

[9]) In einigen Fällen scheint eine Komplikation vorzuliegen. Es sind hier und da sehr schwache Linien beobachtet, wo keine Elektronen in der entsprechenden Untergruppe des normalen Atoms da sind. Ein Beispiel ist die Linie $K\beta_2$ bei den Elementen mit niedriger Ordnungszahl als Ga. Die Existenz dieser Linie ist abhängig von der Anwesenheit eines $4_2$-Elektrons im Atom, welches Elektron im normalen Atom bei diesen Elementen nach *Bohr* noch nicht anwesend ist. Man kann sich aber vorstellen, daß die Linie $K\beta_2$ bei diesen Elementen dadurch zustande kommt, daß erst eines der zwei $K$-Elektronen aus seiner Bahn in eine „optische" Bahn an der Oberfläche des Atoms übergeführt wird und dann wieder in die $K$-Gruppe zurückfällt. Jedenfalls ist die Linie $K\beta_2$ in dem bezüglichen Gebiet außerordentlich schwach. Auch bei den Elementen Pd und Rh hat man vielleicht für die Linie $L\gamma_4$ eine ähnliche Komplikation.

[10]) Mit den Bezeichnungen „normal" und „anomal" für die Niveaus wird durchaus nicht gemeint, daß diese Niveaus sich rein empirisch, z. B. durch verschiedene Intensität der zugehörigen Linien usw., verschieden verhalten sollten.

term. Überraschend ist aber der Umstand, daß durch das Auftreten der „anomalen" Niveaus diese beiden Terme isoliert zutage treten. Die dadurch verursachte Komplexität der Röntgenserien ist theoretisch noch ganz ungeklärt, ebenso wie für die in § 1 besprochene empirische Auswahlregel, insoweit es die anomalen Niveaus betrifft, eine Erklärung aussteht.

ungefähr parallel verlaufen, während die Relativitätsdubletten kenntlich sind durch das immer raschere Anwachsen der Abstände zwischen den Bildkurven zweier aufeinanderfolgenden Niveaus. Unten an der Figur sind durch vertikale Striche die Stellen angegeben, wo nach *Bohr* im normalen Atom zum ersten Male eine Bahn auftritt mit bestimmten Werten von $n$ und $k$. Diejenigen Stellen

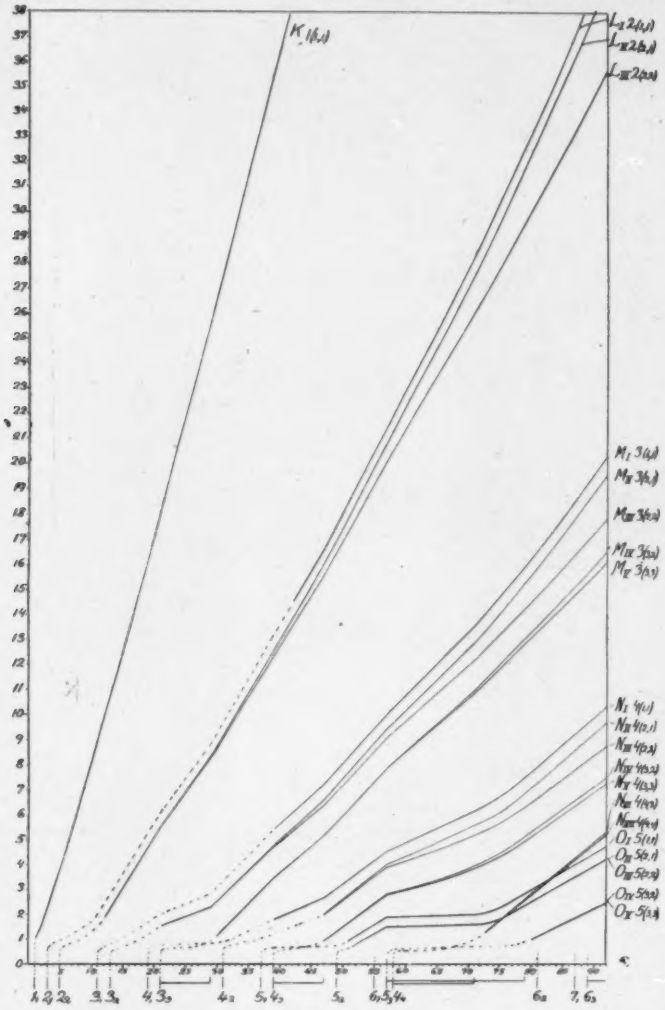



Fig. 3.

Das gegenseitige Verhalten der verschiedenen Niveaus wird in Fig. 3 zum Ausdruck gebracht. Als Ordinaten stehen hier die Wurzeln aus den Termwerten, als Abszissen die Ordnungszahlen. Die Abschirmungsdublette treten auf zwischen den Niveaupaaren, deren Bildkurven in der Figur

im periodischen System, wo, wie wir in § 2 gesehen haben, nach *Bohr* eine Ausbildung einer inneren Elektronengruppe stattfindet, sind außerdem unten an der Figur durch horizontale Linien gekennzeichnet. Wie sogleich aus der Figur ersichtlich ist, treten gerade an diesen Stellen Un-

regelmäßigkeiten in dem Verlauf der Niveaukurven auf, und zwar kann man aus diesen Unregelmäßigkeiten schließen, daß während der Ausbildung einer inneren Elektronengruppe die Bindungsstärke sowohl der zu dieser Gruppe als auch der zu den anderen Grupen gehörigen Elektronen Rücksicht zu nehmen. Den Einfluß aller übrigen Elektronen auf die Ablösungsarbeit eines bestimmten Elektrons kann man formal dadurch in Rechnung bringen, daß man in dem Ausdruck für die Energie die Kernladungszahl um eine bestimmte Zahl, die „Abschirmungszahl",

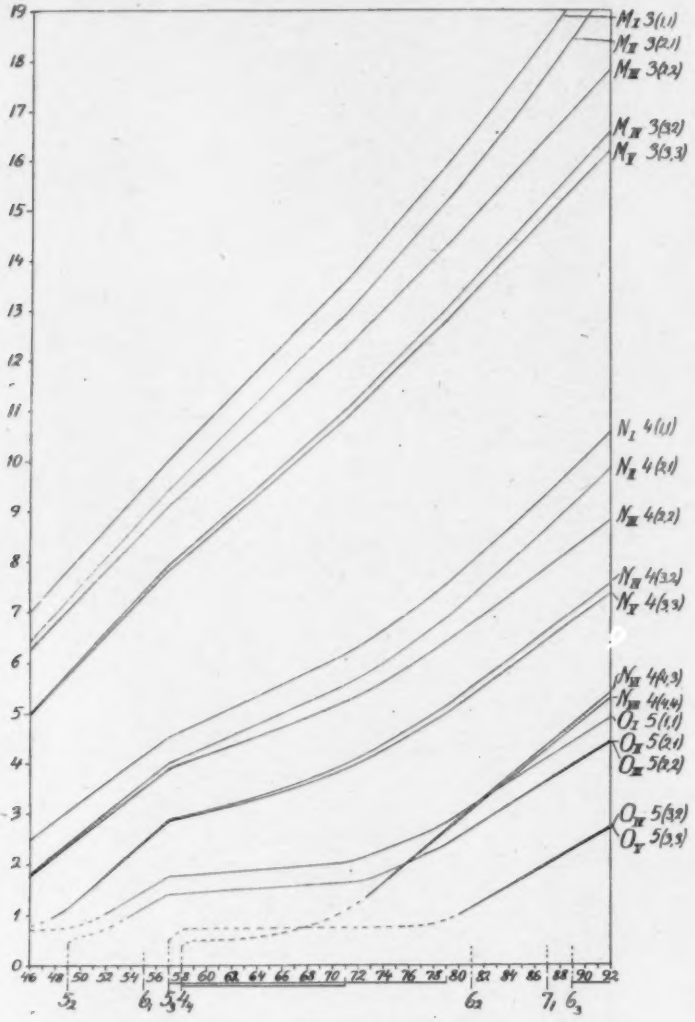



Fig. 4.

langsamer zunimmt als in anderen Teilen des periodischen Systems. Dies ist gerade das, was man erwarten möchte. Bei der Betrachtung der Ablösungsarbeit eines Elektrons in einem bestimmten Bahntypus hat man sowohl auf die Größe der Kernladung als auf die Anzahl und die Verteilung der übrigen zum Atom gehörigen verringert (11). Zu dieser Abschirmungszahl liefern sowohl die Elektronen der mehr nach innen gelegenen Gruppen und die derselben Gruppe als auch die der äußeren Gruppen einen Beitrag. (Daß auch die Elektronen der äußeren Gruppen ihren Beitrag zu der Abschirmungszahl liefern, ist leicht einzusehen, wenn man bedenkt,

daß, wenn ein Elektron aus dem Atom herausgeholt wird, die äußeren Elektronen stärker gebunden werden. Diese Vermehrung der Bindungsenergie der äußeren Elektronen kommt der Ablösungsarbeit des betrachteten Elektrons zugute.) Es ist nun leicht einzusehen, daß während des Ausbaus einer inneren Elektronengruppe die Abschirmungszahl für die Elektronen dieser Gruppe schnell zunimmt, was in der schwächeren Neigung der Niveaukurve an den entsprechenden Stellen zutage tritt. Dieser Einfluß wird sich auch noch bei der Abschirmung der sich innerhalb dieser Gruppe befindenden Elektronengruppen geltend machen wegen der „dichteren Packung" der Elektronen der in Ausbildung begriffenen Gruppe. Leider sind in vielen Fällen die experimentellen Fehler beinahe von derselben Größenordnung wie die betreffenden Effekte. In der Nähe der seltenen Erden, wo die besprochenen Eigentümlichkeiten experimentell am meisten gesichert sind, begegnen wir noch einigen neuen Erscheinungen von ganz besonderer Art. In Fig. 4 sind die betreffenden Niveaus für dieses Gebiet deutlichkeitshalber in größerem Maßstab eingetragen. In den seltenen Erden treten nach *Bohr* zum ersten Male die $4_4$-Elektronen im normalen Atom auf, und hier entwickelt sich die vierquantige Elektronengruppe von einer Gruppe von 18 zu einer Gruppe von 32 Elektronen, und das Besondere dieser Elementenreihe ist gerade, daß sich außerhalb der in Ausbildung begriffenen Elektronengruppe schon zwei neue Elektronengruppen befinden, von denen die eine, die fünfquantige Gruppe, schon bei X einen vorläufigen Abschluß erreicht hat. Wo man die Bindungsenergie der $4_4$-Elektronen für diese Elemente noch hat messen können (das ist noch bis zu Dy (66) der Fall), hat sich gezeigt, daß diese Energie von derselben Größenordnung ist wie die der sechs- und fünfquantigen Valenzelektronen. Wenn aber einmal die vierquantige Elektronengruppe abgeschlossen ist, wächst die Bindungsenergie der $4_4$-Elektronen sehr schnell, und wir sehen, daß die entsprechenden Niveaus $N_{VI}$ und $N_{VII}$ in der Figur zwischen W (79) und Bi (83) die Niveaus $O_I$, $O_{II}$ und $O_{III}$ überkreuzen. Während des Hinzukommens der $4_4$-Elektronen wächst die Bindungsenergie der fünfquantigen Elektronen, deren Bahnen größtenteils außerhalb der $4_4$-Bahnen liegen, nur sehr wenig, was in dem ganz flachen Verlauf der entsprechenden Niveaukurve in diesem Gebiet deutlich zutage tritt. Die Eigentümlichkeiten der anderen *N*-Kurven und der *M*-Kurven weisen deutlich darauf hin, daß die Ausbildung der vierquantigen Elektronengruppe in der Nähe von Ce anfängt. Daß beim Ende der seltenen Erden die Kurven mehr allmählich ihre Neigung ändern, muß wohl damit zusammenhängen, daß hier sich schon die Ausbildung der fünfquantigen Elektronengruppe bemerkbar macht.

Es war meine Absicht, in diesem Aufsatz nur die wichtigsten Ergebnisse der Röntgenspektroskopie und ihr Verhältnis zum gegenwärtigen Stand der Theorie des Atombaus hervorzuheben. Für Einzelheiten muß ich auf die unten zitierten Arbeiten verweisen.

*Literatur*[1]).


1. *W. Kossel*, Zs. für Phys. *1*, 119, 1920.
2. *A. Sommerfeld*, Zs. für Phys. *1*, 135, 1920.
3. *A. Smekal*, Zs. für Phys. *5*, 91, 1921, und *5*, 121, 1921.
4. *D. Coster*, Zs. für Phys. *5*, 139, 1921, und *6*, 185, 1921.
5. *G. Wentzel*, Zs. f. Phys. *6*, 84, 1921, und *8*, 85, 1921.
6. *A. Sommerfeld* und *G. Wentzel*, Zs. f. Phys. *7*, 86, 1921.
7. *A. Dauvillier*, C. R. 172 und 173, 1921.
8. *G. Wentzel*, Ann. d. Phys. *66*, 437, 1921.
9. *D. Coster*, Phil. Mag. *43*, 1070, 1922, und *44*, 576, 1922.
10. *S. Rosseland*, Phil. Mag. *45*, 65, 1923.
11. *N. Bohr* und *D. Coster*, Zs. für Phys. *12*, 342, 1922.
12. *E. Hjalmar*, Zs. für Phys. *15*, 65, 1923.
13. *D. Coster* und *G. Hevesy*, Nature 20. Jan., 10. Febr., 24. Febr., 7. April 1923. — Die Naturwissenschaften *11*, 133, 1923.


## Bandenspektren und Molekülmodelle.

*Von A. Kratzer, Münster i. W.*

Ähnlich wie in der Theorie der Linienspektren lassen sich auch bei den Bandenspektren zwei verschiedene Betrachtungsweisen unterscheiden. Die eine geht von mehr oder minder idealisierten Modellen aus und setzt sich die Aufgabe, Typus und allgemeine Gesetze des Spektrums aus den Bewegungsvorgängen im Modelle abzuleiten. Die zweite Betrachtungsweise, die die erste mit einschließt, hat ihr Ziel weitergesteckt: Aus möglichst genauen Molekülmodellvorstellungen, die aus der Erfahrung bloß Atomgewicht und Kernladungszahl unmittelbar benutzen wollen, soll das Spektrum nicht bloß qualitativ, sondern auch in seinen Zahlenkonstanten theoretisch festgelegt werden. Da dieses Problem das allgemeinere ist, wollen wir zunächst uns ihm zuwenden.

1. *Die theoretischen Molekülmodelle.* Wir fragen uns nach dem einfachst denkbaren Molekül. Das einfachste Atom ist das des Wasserstoffs, in dem ein Kern und ein Elektron sich nach dem Coulombschen Gesetze anziehen. Die Festlegung der möglichen Bewegungszustände ist das Zweikörperproblem der Astronomie, dessen Lösung keine Schwierigkeiten bietet. Auch die Auswahl der quantenmäßig ausgezeichneten Bewegungen läßt sich nach *Bohr* durchführen, so daß das Spektrum des Wasserstoffatoms theoretisch in allen Einzelheiten zahlenmäßig herleitbar ist. Wesentlich andern Verhältnissen begegnen wir

[1]) Es wurde hier nur die Literatur seit Anfang 1920 berücksichtigt.

beim einfachsten Molekül. Dieses muß aus zwei Atomen aufgebaut sein, also zwei Kerne und mindestens ein Elektron enthalten. Das Wasserstoffmolekül $H_2$ ist bereits schwieriger zu behandeln, da es zwei Elektronen enthält. Unserem einfachsten Modell entspricht die ionisierte Wasserstoffmolekel $H_2^+$. Seine Berechnung ist astronomisch gesprochen das Dreikörperproblem, das keine allgemeine Lösung in geschlossener Form hat. Doch ist dies für uns nicht von Belang, da unser Problem eine Spezialisierung gestattet, die eine Berechnung ermöglicht. Da die Masse der Kerne gegenüber der des Elektrons sehr groß ist, werden ihre Geschwindigkeiten im Verhältnis zu der des Elektrons klein und man kann in erster Annäherung die Kerne als ruhend betrachten. Das Dreikörperproblem geht näherungsweise in das Problem der zwei festen Zentren über, dessen Lösungen bekannt sind. Bei den für uns in Frage kommenden Bahnen bewegt sich das Elektron innerhalb einer symmetrischen Zone eines Rotationsellipsoides mit den Kernen als Brennpunkten[1]). Die Rechnung führt, ähnlich wie beim Wasserstoffatom im elektrischen Felde, auf eine dreifache Mannigfaltigkeit von Quantenbahnen, deren Energien analog wie bei den Atomspektren die Terme zu Spektren liefern müssen. Wir werden im Folgenden sehen, daß wir es hier mit Bandenspektren zu tun haben, und zwar müßte das zu erwartende Spektrum dem sog. Viellinienspektrum des Wasserstoffs angehören. Da der Zusammenhang zwischen Theorie und Beobachtung noch nicht hergestellt ist, verzichten wir darauf, Zahlenangaben über das Modell zu machen.

Das hier skizzierte Molekülmodell ist das einzige, das bisher berechnet werden konnte. Schon für das neutrale Wasserstoffmolekül $H_2$ (2 Kerne, 2 Elektronen) ist die Berechnung nicht mehr möglich. Bei der Aufstellung von Modellen komplizierterer Moleküle stehen wir in der Hauptsache vor gleichartigen Schwierigkeiten wie bei $H_2$, sofern wir die Elektronenanordnung in den das Molekül aufbauenden Atomen als bekannt voraussetzen dürfen. Wir fragen: Welche Veränderung erfährt der Elektronenbau der Atome, wenn diese zu einem Molekül zusammentreten, und welches wird die gegenseitige Lage der Atome? Wir erwarten, daß die Bahnen der inneren Elektronen durch das störende Kraftfeld der andern Komponenten des Moleküls nur wenig beeinflußt werden und daß lediglich für die sogenannten Valenzelektronen ganz neue Bewegungszustände auftreten. Die Verhältnisse sind dabei wesentlich verschieden, je nachdem, ob wir es mit einem heteropolaren oder homöopolaren Molekül zu tun haben. Nach den Vorstellungen von *Kossel* sind jene dadurch ausgezeichnet, daß jede Komponente des Moleküls den Elektronenbau des im periodischen System benachbarten Edelgases (bzw. in den großen Perioden einer besonders stabilen Konfiguration mit 18 Außenelektronen) nachahmt. Am Beispiel von KCl würde das heißen: das Valenzelektron (11. Elektron) des Kaliums vereinigt sich mit den 17 Elektronen des Chlors, so daß nunmehr das Chlorion $Cl^-$ den Elektronenbau des Argons zeigt, während die 10 übrig bleibenden Elektronen des Kaliums $K^+$ die Neonanordnung aufweisen. Aus der Anziehung der Ionen $Cl^-$ und $K^+$ zusammen mit der Abstoßung der Elektronen und Kerne auf einander resultiert nun eine Gleichgewichtslage in einem *Atomabstand* $\varrho$, der sich bei einer genauen Kenntnis der Edelgasmodelle berechnen läßt. In diese Berechnung geht auch die *Orientierung des Elektronensystems* zu den Kernverbindungslinien ein. Weiter ist nun die *Deformation des Elektronensystems* unter dem Einfluß der anderen Komponenten zu bestimmen. Nach *Fajans*[2]) kann diese für die Außenelektronen sehr beträchtlich sein, so daß die Bahn des zum Anion übergetretenen Elektrons dem Kation sehr nahe kommen kann. Kommt das Elektron so nahe an das Kation heran, daß die Kräfte vom Anion und vom Kation von gleicher Größenordnung werden, dann findet die Bewegung nicht mehr um das Anion, sondern ähnlich wie bei $H_2^+$ um die zwei Zentren statt. Wir haben den Übergang vom heteropolaren zum homöopolaren Molekül. Beim typisch *homöopolaren Molekül* haben wir es mit *positiv* geladenen, symmetrischen *Atomresten*, um die sich nun analog wie bei $H_2$ (bei zweiatomigen Molekülen) die *Bindungselektronen* bewegen. Auch hier kommt zur Festlegung der Elektronenbahnen noch die Bestimmung der Kernabstände, der Orientierung und der Deformation der Elektronenbahnen hinzu.

2. *Bandenspektren. Allgemeines.* Aus diesen kurzen Andeutungen geht hervor, daß eine Berechnung der Moleküle aus bloßen Modellvorstellungen heute nur im einfachsten Falle möglich ist. Wir können jedoch unsere Kenntnisse über die Moleküle beträchtlich erweitern, wenn wir die Erfahrungstatsachen verwerten, die uns die *Bandenspektren* liefern. Wir sahen bereits bei der Besprechung des $H_2^+$-Modells, daß das *Elektron* sich in verschiedenen Quantenbahnen bewegen kann und daß jede dieser Bahnen eine *Energiestufe* und damit einen Spektralterm festlegt. Dabei haben wir ausdrücklich die Kerne als ruhend vorausgesetzt und durften dies auch, solange wir von dem Ergebnis der Rechnung keine allzu große Genauigkeit verlangten. Unsere Einschränkung bedeutet aber nicht bloß, daß die Energie der Elektronenbewegung nicht genau wird, sondern hat eine viel wichtigere Konsequenz. Während beim Atom, dessen Kern wir hier als Punktladung auffassen, durch die Elektronenbewegung alle Freiheitsgrade erschöpft sind, hat

[1]) *W. Pauli*, Ann. d. Phys. *68*, 177, 1922.

[2]) Diese Zeitschrift *11*, 165, 1923.

ein Molekül noch Freiheitsgrade der Kernbewegung: Die *Kerne* können innerhalb des Moleküls ihre gegenseitige Lage ändern, *Schwingungen* um ihre Gleichgewichtslage ausführen. Außerdem kann das Molekül als Ganzes, genauer das gesamte System der Massenpunkte, sich im Raum um seinen Schwerpunkt drehen; da wir hierbei näherungsweise das Molekül als starren Körper betrachten dürfen, sprechen wir kurz von einer *Präcession* und im einfachsten Falle *Rotation der Molekel*. Zu der oben besprochenen Elektronenenergie $W_e$ des Molekülmodells kommt also noch eine Schwingungsenergie $W_s$ und eine Rotationsenergie $W_{rot}$[3]) hinzu, so daß sich die Energie eines Moleküls darstellt durch:

$$W = W_e + W_s + W_{rot}.$$

Nach *Bohr* kommt nun eine Spektrallinie dadurch zustande, daß das System aus einem gequantelten Zustande mit der Energie $W_1$ in einen andern mit der Energie $W_2$ übergeht. Die freiwerdende Energie

$$\Delta W = W_1 - W_2$$

wird als monochromatische Strahlung von der Frequenz

$$\nu = \frac{\Delta W}{h} \quad \ldots\ldots\ldots (1$$

emittiert ($h$ Planckssches Wirkungsquantum).

Nun tritt sofort der Unterschied zwischen den Atom- und Molekülspektren hervor. Beim Atom haben wir es nur mit dem Elektronenterm zu tun; der Übergang zwischen zwei bestimmten Elektronenkonfigurationen liefert eine einzige Spektrallinie. Anders beim Molekül; hier liefert dieser Übergang den Ausgangspunkt für ein ganzes Liniensystem, ein *Bandensystem*. Die dem Elektronenterm allein nach der Bohrschen Regel entsprechende Frequenz

$$\nu_e = \frac{\Delta W_e}{h}$$

wollen wir als *Elektronenfrequenz* bezeichnen; sie kann im besondern auch Null werden, wenn die Elektronenanordnung sich nicht ändert. In diesem Falle sprechen wir von einem Rotationsschwingungsspektrum. Zu $\nu_e$ hinzu kommt nun die *Schwingungsfrequenz*

$$\nu_s = \frac{\Delta W_s}{h}$$

die zusammen mit $\nu_e$ die *Schwingungslinie* liefert. Auf die Schwingungslinie überlagert sich nun noch die *Rotationsfrequenz*

$$\nu_{rot} = \frac{\Delta W_{rot}}{h}$$

so daß die emittierten Spektrallinien die Frequenzen

$$\nu = \nu_e + \nu_s + \nu_{rot} = \frac{\Delta W_e}{h} + \frac{\Delta W_s}{h} + \frac{\Delta W_{rot}}{h}$$

haben.

*Die Schwingungsfrequenz.* Über die Elektronenfrequenz läßt sich heute vom Standpunkte der Theorie noch nicht viel aussagen. Wir wenden uns deshalb gleich der Schwingungsfrequenz zu. Fassen wir die gegenseitigen Kernbewegungen für die erste Näherung als harmonische Schwingung der Frequenz $\nu^0$ auf, so ist nach *Planck* die Energie dieser Bewegung:

$$W_s = n\,h\,\nu^0 \quad (n = \text{Quantenzahl})$$

Die Annahme der harmonischen Schwingung schließt die Voraussetzung in sich, daß die Ausschläge verschwindend klein gegen die Moleküldimensionen sind. Sehen wir von dieser Einschränkung ab, so ergibt sich für die nicht harmonische Bewegung um eine Gleichgewichtslage:

$$W_s = n\,h\,\nu^0\,(1 - x\,n + \ldots) \quad \ldots (2$$

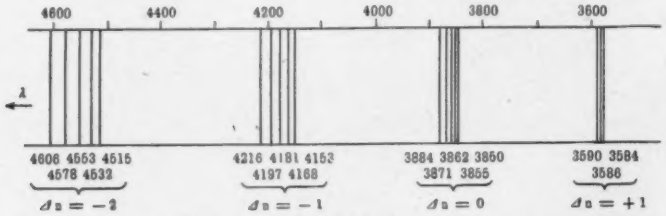
Bei der Berechnung von $\Delta W_s$ ist zu beachten, daß die Konstanten $\nu^0$, $x$, . . sich mit der Elektronenkonfiguration ändern, so daß wir erhalten:

$$\nu_s = \frac{\Delta W_s}{h} = n_1\nu_1^0\,(1 - x_1 n_1 + \ldots) - n_2\nu_2^0\,(1 - x_2 n_2 + \ldots) \quad \ldots (3$$

Auf die Elektronenfrequenz überlagert sich also ein nach zwei Parametern geordnetes System von Schwingungsfrequenzen, an die Stelle der einen Spektrallinie des Atoms ist also das zweifache System der Schwingungslinien $\nu_e + \nu_s$ getreten. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß $n_1$ und $n_2$ praktisch nur kleine Werte annehmen, so daß die Zahl der Schwingungslinien eine endliche ist.

Zur weiteren Diskussion von $\nu_s$ beachten wir, daß $x_1$ und $x_2$ klein gegen 1 sind, und daß $\nu_1^0$ und $\nu_2^0$ sich nur wenig unterscheiden. Wir ordnen dann:

$$\nu_s = (n_1 - n_2)\,\nu_1^0 + n_2\,(\nu_1^0 - \nu_2^0) - (n_1^2 x_1 \nu_1^0 - n_2^2 x_2 \nu_2^0) + \ldots \quad (3a$$




Gruppen im System der Cyanbanden.

Hier ist das erste Glied der Größe nach ausschlaggebend und bestimmt deshalb die Lage der Schwingungslinie im System im Groben. Alle Linien, für die die Differenz $n_1 - n_2$ den gleichen

[3]) Wir verstehen hierunter überhaupt die auf die Bewegung der gesamten Molekel im Raum bei festem Gesamtschwerpunkt zurückgehende Energie, auch wenn keine eigentliche Rotation vorliegt.

Wert hat, wo also die Schwingungsquantenzahl um den gleichen Betrag $\Delta n$ sich ändert, haben ungefähr die gleiche Frequenz, bilden eine *Gruppe*. Innerhalb der Gruppe unterscheiden sich die einzelnen Schwingungslinien durch die weiteren Glieder unserer Formel, im wesentlichen also durch den Absolutwert der Quantenzahl $n_2$. In der Abbildung, die das System der violetten Cyanbanden darstellt, sind deutlich die einzelnen Gruppen erkennbar.

Für das Rotationsschwingungsspektrum ($\Delta W_e = 0$) ergibt sich insofern etwas Besonderes, als hier $\nu_1^0 = \nu_2^0$ ist, und außerdem fast immer $n_2$ nur den Wert 0 annimmt, so daß jetzt an die Stelle von (3 a):

$$\nu_e = n_1 \nu^0 (1 - x n_1 + \ldots) \quad \ldots \quad (3b$$

tritt; mit anderen Worten: jede Gruppe reduziert sich praktisch auf *eine* Schwingungslinie.

*Die Rotationsfrequenz.* Das System der Schwingungslinien bildet nun die Grundlage für das eigentliche Bandenspektrum, das durch die räumliche Bewegung der Gesamtmolekel geliefert wird. Da das Wichtigste sich bereits aus der einfachen Rotationsbewegung erkennen läßt, wollen wir an dieser das Zustandekommen der Bande studieren. Wir denken uns vorläufig die Molekel als starren Körper, der um eine Hauptträgheitsachse mit dem Trägheitsmoment $J$ rotiert[4]). Diese Bewegung ist nun zu quanteln. Bei der Winkelgeschwindigkeit $\omega$ ist $J\omega$ das Impulsmoment, das wir gleich einem ganzzahligen Vielfachen von $h/2\pi$ zu setzen haben, so daß sich ergibt:

$$J\omega = \frac{m h}{2\pi} \quad (m = \text{ganze Zahl})$$

Die Energie wird nach den Regeln der Mechanik:

$$W_{\text{rot}} = \frac{J}{2} \omega^2$$

also durch Einsetzen von $\omega$:

$$W_{\text{rot}} = \frac{m^2 h^2}{8\pi^2 J} = m^2 h \cdot B \quad \ldots \quad (4$$

Daraus berechnet sich die Rotationsfrequenz:

$$\nu_{\text{rot}} = \frac{\Delta W_{\text{rot}}}{h} = m_1^2 B_1 - m_2^2 B_2 \quad \ldots \quad (5$$

Hier ist wieder zu beachten, daß das Trägheitsmoment $J$ beim Elektronensprung seine Größe ändert, $B_1$ und $B_2$ also verschieden sind[5]). Nach *Bohr* können sich nun, wie wir später sehen werden, $m_1$ und $m_2$ nur um $\pm 1$ oder 0 unterscheiden, also:

$$m_1 - m_2 = \Delta, \ \Delta = +1, -1, 0$$

und für die Rotationsfrequenz kommt:

$$\left.\begin{aligned}\nu_{\text{rot}} &= (m_2 + \Delta)^2 B_1 - m_2^2 B_2 = \Delta^2 B_1 \\ &\quad + 2 m_2 \cdot \Delta B_1 + m_2^2 (B_1 - B_2)\end{aligned}\right\}$$
$$= \left\{\begin{aligned} &B_1 + 2 m B_1 + m^2 C \\ &B_1 - 2 m B_1 + m^2 C \quad (m = 0, 1, 2, 3, \ldots) \\ &m^2 C \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (6$$

[4]) *N. Bohr*, Abhandl. über Atombau, Braunschweig 1921, S. 123.

[5]) *W. Lenz*, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 1919, S. 632.

Die Rotationsfrequenz wird also durch eine aus drei Zweigen bestehende ganze quadratische Funktion der (positiven) Quantenzahl $m$ wiedergegeben. Auf jede Schwingungslinie wird eine Teilbande überlagert, die sich in die den drei Werten von $\Delta$ entsprechenden Zweige, den positiven, negativen und Nullzweig, spaltet. In besonderen Fällen können auch einzelne Zweige fehlen. Ferner ist zu beachten, daß der positive und negative Zweig sich in dem hier behandelten einfachen Falle gegenseitig fortsetzen, so daß wir beide in die Formel zusammenfassen können:

$$\nu_{\text{rot}} = A + 2 m B + m^2 C \quad \ldots \quad (6a$$

Wo jetzt die Laufzahl $m$ alle ganzzahligen positiven und negativen Werte annimmt.

Einen genaueren Einblick in die Struktur einer einfachen Bande bekommen wir, wenn wir uns noch die Größenverhältnisse der einzelnen Koeffizienten klarmachen. Innerhalb einer Teilbande kommt es lediglich auf das Verhältnis von $C$ zu $B_1$ an. Da $C$ sich als Differenz zweier nicht sehr verschiedener $B$-Werte darstellt, so ist $C$ klein gegen $B_1$, und für kleine Werte von $m$ ist das lineare Glied $2 m B_1$ ausschlaggebend. Da aber das $C$-Glied mit $m$ quadratisch wächst, wird es bald von der gleichen Größenordnung und kommt schließlich für große $m$ als allein maßgebend in Betracht. Aus diesem Zusammenhang ergibt sich noch eine besondere Erscheinung bei den Bandenspektren, die sogenannte *Kante*. Da $m$ doppeltes Vorzeichen hat, so ist immer in einem Zweige das Vorzeichen des linearen Gliedes von dem des quadratischen verschieden. Nehmen wir $C$ als positiv an, dann nimmt im negativen Zweig für kleine $m$ die Frequenz zunächst ab; allmählich macht sich aber das positive quadratische Glied geltend, und für einen bestimmten Wert von $m$ wird der negative Zuwachs des linearen Gliedes durch den positiven des quadratischen Gliedes gerade aufgehoben. Die Frequenz ändert sich mit wachsendem $m$ in der Nähe dieser Stelle unmerklich, die Linien häufen sich. Wächst $m$ weiter, so wächst das positive quadratische Glied rascher als das negative lineare, die Frequenzwerte nehmen wieder zu, die Spektrallinien verschieben sich nach kürzeren Wellen. Der Wert von $m$, bei dem der Zuwachs der Funktion verschwindend klein wurde, legt eine Grenzfrequenz fest, die von den Linien des Zweiges nicht überschritten wurde. Die Linien nähern sich von größeren Frequenzen, also von Violett kommend, dieser Stelle, gleichzeitig dabei immer mehr zusammenrückend. Ist der Wert $m = -B/2C$ überschritten, so rücken die Linien wieder nach größeren Frequenzen hin auseinander. Da die Linien in der Nähe der Grenze eng liegen, hat das Spektrum das Aussehen eines getönten farbigen Bandes, das an dieser Grenze abbricht, dort also eine *Kante* hat. Aus der Theorie dieser Erscheinung geht hervor, daß das Auftreten der Kante davon abhängt, ob $m$ den Wert des Verhältnisses $B/2C$ erreicht, und daß ihrer Wellenlänge keine besondere Bedeutung zukommt.

Auch hier stellen die Rotationsschwingungsspektren wieder einen Sonderfall dar. Da der Elektronenbau der Molekel sich nicht ändert, bleibt auch das Trägheitsmoment konstant und $B_1$ und $B_2$ sind nur insofern voneinander verschieden, als der Schwingungszustand auf das Trägheitsmoment Einfluß hat. Für die erste Näherung kommt deshalb nur das lineare Glied

in (6) in Frage, die Bande besteht aus nahezu äquidistanten Linien, der Nullzweig reduziert sich auf eine Nullinie.

*Berücksichtigung der Wechselwirkungen.* Die durch (6) dargestellten gesetzmäßigen Linienfolgen wollen wir als Teilbande bezeichnen. Nach dem Vorausgehenden ist nun jede Schwingungslinie der Ausgang einer solchen Teilbande. Diese braucht allerdings nicht immer so einfach zu sein, wie in dem von uns behandelten Falle. Zum Verständnis komplizierterer Banden kommen wir, wenn wir unsere Näherungsrechnung etwas verbessern. Wir haben die drei verschiedenen Freiheitsgrade, Elektronenbewegung, Schwingung und Rotation je für sich berechnet, ohne zu beachten, daß auch noch *Wechselwirkungen* zwischen ihnen stattfinden. Wir wollen diese nur kurz andeuten, da ihre Berechnung zu weit führen würde.

Zunächst die Wechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation: Infolge der Rotation wird durch die Zentrifugalkraft der Kernabstand vergrößert; dabei ändert sich einerseits das Trägheitsmoment, andererseits erfolgt aber auch die Schwingung um eine andere Gleichgewichtslage. Wegen der unharmonischen Bindung ist dann die rücktreibende Kraft eine andere, kleinere, und die Schwingungsfrequenz wird verkleinert. Umgekehrt ist wegen der Schwingung der Kernabstand und damit das Trägheitsmoment periodisch veränderlich und der Mittelwert hängt von der Amplitude, also der Schwingungsquantenzahl, ab. In der Formel drückt sich dies dadurch aus, daß in (4) der Größe $B$ die Bedeutung zukommt:

$$B^{(n)} = \frac{h}{8\pi^2 J}(1 - \alpha n + \ldots) \quad \ldots \quad (4a$$

Entsprechend liegen die Verhältnisse bei der Elektronenbewegung und Rotation (bzw. Präzession). Durch die hinzukommende Bewegung der Gesamtmolekel erhalten die Elektronen eine Zusatzgeschwindigkeit, was zu einer Änderung der Gesamtenergie führt. Die Rechnung ergibt, daß dabei das Impulsmoment der Elektronen in einem Koordinatensystem, in dem die Molekel ruht, eine entscheidende Rolle spielt. Ferner ist zu beachten, daß durch die Trägheitskräfte bei der Bewegung der Molekel die Elektronenbewegung beeinflußt wird. Ohne diese letzte Korrektur, die Molekel also als starres System mit eingelagertem Kreisel betrachtet, kommt an Stelle von (4) für zweiatomige Moleküle[8]):

$$W_{rot} = h\,B\,(\sqrt{m^2 - \sigma^2} - \varepsilon)^2 \quad \ldots \quad (4b$$

Hier bedeutet $\sigma$ die Komponente des Impulsmomentes der Elektronen um die Kernverbindungslinie, $\varepsilon$ die dazu senkrechte Komponente. In den Bandenterm geht also im allgemeinen Falle eine Quadratwurzel ein, während für $\sigma = 0$ sich (4 b) von (4) nur durch das in $m$ lineare Glied $-2m\varepsilon$ des Termes wesentlich unterscheidet. Da nur für kleine Werte von $m$ die Wurzel von einer linearen Funktion von $m$ merklich verschieden ist, kommt es bei dem Vergleich mit der Beobachtung hauptsächlich darauf an, für kleine $m$-Werte, also in der Nähe der Schwingungslinie ($m = 0$) die Frequenzen genau zu kennen.

In (4 b) ist noch besonders bemerkenswert, daß die Größen $m$, $\varepsilon$, $\sigma$, die ja an der Stelle von Impulsmomenten stehen, mit Vorzeichen versehen sind. Solange man das Elektronengebäude als starren Kreisel betrachtet, müssen dabei aus mechanischen Stabilitätsgründen die Vorzeichen von $m$ und $\varepsilon$ gleich sein. Ohne diese Einschränkung besteht jedoch diese Vorschrift nicht und die Erfahrung scheint bei Rotation dafür zu sprechen, daß $m$ und $\varepsilon$ auch entgegengesetzte Zeichen haben. Modellmäßig heißt dies, daß die Molekülrotation sowohl gleichsinnig wie entgegengesetzt zum Elektronenimpuls erfolgen kann. In diesem Falle wird der Term (4 b) doppelt und es besteht die Möglichkeit, auch Banden zu erklären, wo an die Stelle der drei Zweige deren sechs getreten sind, wie dies bei Hg, Cd, Zn der Fall ist.

3. *Die Aussagen des Korrespondenzprinzips. Das elektrische Moment.* Wir wollen uns nun fragen, welche Schlüsse wir aus den Bandenspektren über die Molekülmodelle ziehen können. Wir ziehen zu diesem Zwecke das Bohrsche Korrespondenzprinzip heran, das den Zusammenhang zwischen Modell und Strahlung herstellt. Wir haben darnach zunächst zu untersuchen, welche Strahlung die bewegten Ladungen des Systems nach den Gesetzen der Elektrodynamik aussenden würden. Es sind dies diejenigen Frequenzen, in die sich die mechanische Bewegung der Ladungen nach den Regeln der Fourieranalyse auflösen läßt.

Die Elektronenbewegung möge für jedes Atom in einem Koordinatensystem, in dem die Molekel ruht, durch $f$ Grundfrequenzen $\omega^1, \omega^2, \ldots, \omega^f$ bestimmt sein. Zu diesen kommt nun noch die Frequenz $\omega^0$ der Kernschwingung hinzu, da auch das Elektronensystem im Rhythmus der Kernschwingung mitschwingt. In diesem Koordinatensystem stellt sich dann das elektrische Moment der Elektronen für jedes Atom in der Molekel auf den betreffenden Teilschwerpunkt bezogen dar durch $\sum e_i \mathfrak{r}_i$ ($\mathfrak{r}_i$ = Vektor vom Schwerpunkt zur Ladung $e_i$). In rechtwinkligen Koordinaten können wir schreiben:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{P}_x \pm i\,\mathfrak{P}_y &= s^0 \sum s^1 \sum \ldots s^f \sum C_{s^0 s^1 \ldots s^f}\, e^{i(s^0\omega^0 + s^1\omega^1 + \ldots s^f\omega^f)\,t} \\ \mathfrak{P}_z &= s^0 \sum s^1 \sum \ldots s^f \sum D_{s^0 s^1 \ldots s^f}\, e^{i(s^0\omega^0 + s^1\omega^1 + \ldots s^f\omega^f)\,t} \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (7$$

Auf den Gesamtschwerpunkt des Moleküls bezogen berechnet sich das elektrische Moment

[8]) *H. A. Kramers* u. *W. Pauli*, ZS. f. Phys. *13*, 351, 1923; *A. Kratzer*, München. Hab. Schr. 1921, teilw. abgedruckt in Ann. d. Phys. *71*, 72, 1923.

$\sum e_i \mathfrak{R}_i$ am einfachsten dadurch, daß der Fahrstrahl $\mathfrak{R}_i$ nach jeder Ladung zerlegt wird in den Vektor $\varrho_K$ nach dem Atomschwerpunkt und den Vektor $\mathfrak{r}_i$.

$$\sum e_i \mathfrak{R}_i = \sum \varrho_K \sum' e_i + \sum e_i \mathfrak{r}_i$$

Bei zweiatomigen Molekülen hat $\varrho_K$ die Werte $\varrho_1$ und $\varrho_2$, die sich durch Größe und Richtungssinn unterscheiden. Ihre Beträge stellen sich dar durch:

$$\varrho_1 = a_1 + \sum b_s' \cos s^0 \omega^0 t$$

$$\varrho_2 = a_2 + \sum b_s'' \cos s^0 \omega^0 t$$

Legen wir die $x$-Achse in die Richtung von $\varrho_1$, so kommt für das gesamte Molekül:

$$\begin{aligned}\mathfrak{P}_x \pm i\,\mathfrak{P}_y = &-a_1 \sum' e - \sum' e \cdot \sum b_s' \cos s^0 \omega^0 t \\ &+ a_1\ Z_1\ e + \ Z_1\ e \cdot \sum b_s' \cos s^0 \omega^0 t \\ &+ a_2 \sum'' e + \sum'' e \cdot \sum b_s'' \cos s^0 \omega^0 t \\ &- a_2\ Z_2\ e - \ Z_2\ e \cdot \sum b_s'' \cos s^0 \omega^0 t \\ &+ s^0 \sum \ldots sf \sum C_{s^0 s^1 \ldots s^f} e^{i(s^0\omega^0 + s^1\omega^1 + \ldots s^f\omega^f)t} \\ \mathfrak{P}_z = &\ s^0 \sum \ldots sf \sum D_{s^0 s^1 \ldots s^f} e^{i(s^0\omega^0 + \ldots s^f\omega^f)t}\end{aligned}$$

Hier sind die Summen $\Sigma'$ über die Elektronen der einen Komponente, $\Sigma''$ über die Elektronen der anderen Komponente zu erstrecken, $Z_1$ und $Z_2$ sind die Kernladungen, $Z_1 e - \Sigma' e$ und $Z_2 e - \Sigma'' e$ also die Ladungen der Komponenten; für $C^1 + C^2$ haben wir zur Abkürzung $C$ gesetzt, ebenso bei $D$; dabei ist jetzt $f$ die Zahl aller Grundfrequenzen der Elektronen im Molekül. Im Falle homöopolarer Moleküle kann nun jede Komponente neutral sein, die von $t$ unabhängigen Glieder sowie die Glieder mit $\cos s^0 \omega^0 t$ verschwinden für jede Komponente für sich; es bleiben also nur die Summen mit den Koeffizienten $C$ und $D$ übrig. Nach den eingangs entwickelten Modellvorstellungen erscheint aber unsere Annahme der neutralen Komponenten nicht ganz zutreffend. Wir nahmen dort vielmehr an, daß die Valenzelektronen als Bindungselektronen sich von ihren Kernen soweit entfernen, daß sie unter der Kraftwirkung beider Kerne eine Bewegung um beide Zentren ausführen können. In diesem Falle sind in den gestrichenen Summen die Bindungselektronen auszuschließen, es bleibt dann eine überschüssige positive Kernladung in beiden Komponenten übrig:

$$Z_1 e - \sum' e = p_1 e, \quad Z_2 e_2 - \sum' e = p_2 e$$

Das elektrische Moment wird:

$$\begin{aligned}\mathfrak{P}_x \pm i\,\mathfrak{P}_y = &\sum \sum C_{s^0 \ldots s^f} e^{i(s^0\omega^0 + \ldots s^f\omega^f)t} \\ &+ (p_1 a_1 - p_2 a_2)\, e \\ &+ s^0 \sum (p_1 b_{s^0}' - p_2 b_{s^0}'') \cos s^0 \omega^0 t \\ \mathfrak{P}_z = &\sum \ldots \sum \mathfrak{D}_{s^0 \ldots s^f} e^{i(s^0\omega^0 t \ldots s^f\omega^f)t}\end{aligned}$$

Ist nun das Molekül symmetrisch, so ist $p_1 = p_2$, $a_1 = a_2$, $b_{s^0}' = b_{s^0}''$ und es verschwinden wie bei der vorigen vereinfachten Betrachtung das konstante Glied und die Glieder mit $\cos s^0 \omega^0 t$. Ist dagegen etwa infolge verschiedener Massen oder Ladungen der Kerne die Symmetrie nicht vorhanden, so bleibt ein, wenn auch kleiner Betrag zurück und das elektrische Moment wird:

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{P}_x \pm i\,\mathfrak{P}_y = \mathfrak{P}_0 + \beta \sum b_{s^0} \cos s^0 \omega^0 t \\ + s^0 \sum \ldots sf \sum C_{s^0 \ldots s^f} e^{i(s^0\omega^0 + \ldots s^f\omega^f)t} \\ \mathfrak{P}_z = s^0 \sum \ldots sf \sum D_{s^0 \ldots s^f} e^{i(s^0\omega^0 + \ldots s^f\omega^f)t}\end{aligned}\right\} \quad (8$$

Bei heteropolaren Molekülen ist

$$Z_1 e - \sum' e = \sum'' e - Z_2 e = v\, e$$

wo $v$ die Valenz bedeutet. Wegen des verschiedenen Vorzeichens addieren sich die beiden Glieder und es bleibt für das Moment wieder der Ausdruck (8), wo jetzt

$$\mathfrak{P}_0 = e\, v\, (a_1 + a_2); \ \beta = e\, v$$

ist.

Führt nun die Molekel um die $z$-Achse eine Präzessionsbewegung mit der Winkelgeschwindigkeit $\omega$ aus, so ist im ruhenden Koordinatensystem, wenn $\vartheta$ der Winkel zwischen Figurenachse und $z$-Achse ist:

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{P}_x \pm i\,\mathfrak{P}_y = e^{i\omega t} \cos\vartheta \left(\mathfrak{P}_0 + \beta \sum b_{s^0} \cos s^0 \omega^0 t\right) \\ + s^0 \sum \ldots s_f \sum C^*_{s^0 \ldots s^f} e^{i(s^0\omega^0 + \ldots s^f\omega^f + \omega)t} \\ \mathfrak{P}_z = \sin\vartheta \left(\mathfrak{P}_0 + \beta \sum b_{s^0} \cos s^0 \omega^0 t\right) \\ + s^0 \sum \ldots sf \sum D^*_{s^0 \ldots s^f} e^{i(s^0\omega^0 + \ldots s^f\omega^f)}\end{aligned}\right\} \quad (9$$

Der Fall der Rotation ist hierin enthalten, wenn $\vartheta = 0$ genommen wird. Im Falle symmetrischer homöopolarer Moleküle ist $\mathfrak{P}_0$ und $\beta$ Null zu setzen, für unsymmetrische homöopolare Molekeln sind diese Größen sehr klein, für heteropolare Moleküle groß.

*Rotationsschwingungsspektrum und Modell.* Die Gleichungen (9) erlauben uns nun vom Spektrum auf das Molekül zu schließen. Wir betrachten zunächst diejenigen Frequenzen, an denen die Elektronen nicht unmittelbar beteiligt sind, also die Rotationsfrequenz $\omega$ und die Schwingungsfrequenz $\omega^0$. Die erste Zeile von (9) zeigt, daß $\omega$ in der Verbindung auftritt:

$$s^0 \omega^0 \pm \omega \quad (s^0 = 0, 1, 2, 3, \ldots)$$

Korrespondenzmäßig besagt dies, daß die zu $\omega^0$ zugeordnete Quantenzahl $n$ sich um beliebige

Zahlenwerte ($\Delta n = s^0$) ändert und das hiermit immer eine Änderung der Rotationsquantenzahl $m$ um $\pm 1$ verknüpft ist. Wir bekommen also (für $\Delta n = s^0 = 0$) ein Rotationsspektrum im langwelligen Ultrarot und ein Rotationsschwingungsspektrum ($\Delta W_e = 0$) unter der Voraussetzung, daß $\mathfrak{P}_0$ und $\beta C_e$ von Null verschieden sind. Die Größe der Koeffizienten ist dabei ein relatives Maß für die Intensität der Spektra. Wir erwarten also, daß homöopolare symmetrische Moleküle (elementare zweiatomige Gase) keine, dagegen die heteropolaren Molekeln sehr intensive Rotations- und Rotationsschwingungsspektren zeigen; die unsymmetrischen homöopolaren Molekeln bilden dazwischen einen stetigen Übergang. Dieses theoretische Ergebnis ist durch die Erfahrung bestätigt[7]).

Die zweite Zeile von (9) sagt u. a. aus, daß die Schwingungsquantenzahl auch für sich allein Sprünge ($\Delta n = s^0$) ausführen kann, ohne daß ein Sprung von $m$ hinzukommt (Argument $s^0\,\omega^0$) wie früher betont, führt das zur sog. Nullinie im Schwingungsspektrum ($\Delta W_e = 0$, $\Delta W_{\text{rot}} = 0$ Dabei ist aber zu beachten, daß das hierfür maßgebende Glied in (9) mit $\sin\vartheta$ verschwindet, so daß also im Falle einer reinen Rotation ($\vartheta = 0$) die Nullinie fehlt. Das Auftreten der Nullinie im Ultraroten läßt also unzweideutig auf eine Präzessionsbewegung, also ein Impulsmoment um die Schwingungsrichtung schließen. Erfahrungsmäßig liegen hierfür noch keine sicheren Bestätigungen vor, doch ist bei Wasserdampf in der Bande 6,24 μ das Vorhandensein einer Nullinie wahrscheinlich.

Wenn wir die Kernschwingung in (9) als eine Fourierreihe nach $\omega^0$ ansetzen, so hat dies zur Voraussetzung, daß diese Schwingung unharmonisch ist. Aus dem Auftreten des Argumentes $s^0\,\omega^0$ schlossen wir korrespondenzmäßig, daß die Quantensprünge $\Delta n$ alle ganzzahligen Werte $\Delta n = s^0$ annehmen können. Umgekehrt müssen wir aus dem Wert von $\Delta n$ auf das Vorhandensein der betreffenden Oberschwingung in der Bewegung, also auf deren anharmonischen Charakter schließen.

Bei mehratomigen Molekülen treten mehrere Eigenfrequenzen der Kernschwingungen auf, von denen aber nicht alle mit Strahlung verbunden sein müssen. Auch hier gibt das Bohrsche Korrespondenzprinzip an, welche Oberschwingungen und Kombinationsschwingungen im Spektrum auftreten und läßt umgekehrt aus dem Spektrum auf das Molekül schließen. *Hettner*[8]) hat beim Wasserdampfspektrum auf diese Kombinationsfrequenzen hingewiesen.

*Optische Banden und Modelle.* Um in der gleichen Weise bei den sichtbaren Bandenspektren die Zusammenhänge zwischen Modell und Spektrum herstellen zu können, müßten wir die die Elektronenfrequenten enthaltenden Summen in (9) genau kennen. Solange dies nicht der Fall ist, lassen sich lediglich allgemeine Aussagen machen. Das nächste Ziel muß hier sein, rückwärts aus dem Spektrum auf die Bewegung zu schließen. Zunächst ist aus dem Umstand, daß für das auf eine Elektronenfrequenz ($\Delta W_e \neq 0$) überlagerte Bandenspektrum nur die Summenglieder mit den Koeffizienten $C^s$ und $D^s$ in (9) maßgebend sind, sofort klar, daß hier zwischen homöopolaren und heteropolaren Molekülen kein Unterschied ist. Nun interessiert uns weiter, ob sich über das Auftreten der verschiedenen Zweige Aussagen machen lassen. Die in Frage kommende Elektronenfrequenz ist durch bestimmte Werte von $s^i$ in (9) festgelegt. Das Argument der $e$-Funktionen lautet im allgemeinen bei

$$\begin{aligned} \mathfrak{P}_x + i\,\mathfrak{P}_y &: \quad i\,t\,(s^0\,\omega^0 + s^1\,\omega^1 + \ldots\, s^f\,\omega^f + \omega) \\ \mathfrak{P}_x - i\,\mathfrak{P}_y &: -i\,t\,(s^0\,\omega^0 + s^1\,\omega^1 + \ldots\, s^f\,\omega^f - \omega) \\ \mathfrak{P}_z &: \quad i\,t\,(s^0\,\omega^0 + s^1\,\omega^1 + \ldots\, s^f\,\omega^f) \end{aligned} \tag{10}$$

Daraus lesen wir ab, daß mit einem bestimmten Elektronensprung ($s^1, \ldots, s^f$ fest) beliebige Sprünge der Oszillationsquantenzahl ($\Delta n = s^0$) und die Sprünge $+1$, $-1$, $0$ der Rotationsquantenzahl auftreten. Bemerkenswert ist, daß hier $\Delta m = 0$, also das Auftreten des Nullzweiges nicht an das Vorhandensein eines Impulsmomentes um die Richtung der Kernschwingung geknüpft ist. Daraus ist aber nicht zu schließen, daß der Nullzweig immer zu erwarten ist. Es kann sehr wohl sein, daß eine Grundfrequenz $\omega^i$ einer Rotationsbewegung oder Schwingung in der $xy$-Ebene entspricht, so daß sie in der $z$-Komponente nicht auftritt. In diesem Falle würde bei $\mathfrak{P}_z$ der entsprechende Koeffizient $D^s$ verschwinden, der Nullzweig fehlt. Falls die Frequenz $\omega^i$ zu einer Rotationsbewegung in der $xy$-Ebene gehört, dann hat $s^i$ nur *ein* Vorzeichen. Wir dürfen also bei $\mathfrak{P}_x - i\,\mathfrak{P}_y$ nicht, wie wir es oben getan haben, ein negatives Zeichen voraussetzen, ohne auch in der Klammer die Zeichen zu ändern. Die zweite Zeile in (10) würde also fehlen, d. h. der negative Zweig würde ausfallen, positiver Zweig und Nullzweig sind vorhanden; letzterer allerdings nur, wenn die zu $\omega^i$ gehörende Umlaufsbewegung eine Komponente in der $z$-Richtung hat, was bei Präzessionsbewegung immer erfüllt ist. Sind die emittierenden Molekeln noch dadurch unterschieden, daß zu einer bestimmten Elektronenumlaufsrichtung noch zwei verschiedene Molekülrotationen gehören können, so würde in diesem Falle die eine Sorte keinen negativen Zweig, die andere keinen positiven Zweig liefern, so daß das Spektrum aus einem negativen, einem positiven und zwei Nullzweigen bestehen könnte, während der allgemeine Fall jeden der drei Zweige doppelt liefern würde. Man sieht, daß hier das Korrespondenzprinzip eine Reihe von Aussagen über die Elektronenbewegung gestattet, sobald die Spektra hinreichend geordnet und gedeutet sind.

[7]) W. *Burmeister*, Diss. Berlin, 1914.
[8]) Zeitschr. f. Phys. *1*, 345, 1920.

*Die Zahlenwerte der Moleküldaten.* Wir wollen nun noch fragen, welche quantitativen Aussagen die Bandenspektren über die Molekülmodelle gestatten. In erster Linie interessiert uns die *Größe eines Moleküls.* Diese läßt sich aus den Bandenspektren sehr genau angeben. Aus der Bedeutung von $B$ in (4) und (4a) folgt sofort, daß mit $B$ der Zahlenwert des Trägheitsmomentes und damit auch der *Kernabstand* gegeben ist. Es kommt also darauf an, $B$ „richtig" zu bestimmen. Mit der Aufstellung einer Deslandresschen Formel $\nu = A + 2Bm + Cm^2$ für die Bande ist diese Arbeit noch nicht geleistet, da der Anfangspunkt der Numerierung hier willkürlich bleibt, der Zahlenwert von $B$ aber mit der Wahl des Nullpunktes wechselt. Durch Berücksichtigung der Intensitätsverhältnisse[9]) und der Kombinationsbeziehungen mit anderen Zweigen des gleichen Bandensystems[10]) läßt sich jedoch die sachgemäße Numerierung auffinden und damit die Molekülgröße bestimmen.

Wenn die Gleichgewichtslage der Kerne festgestellt ist, tritt die Frage nach der *Kraft* auf, die die Kerne in dieser Gleichgewichtslage festhält. Die Kraft in der unmittelbaren Nähe dieser Stelle ist sofort durch die Schwingungsfrequenz $\nu^0$ gegeben. In größerer Entfernung von der Gleichgewichtslage geben uns die Koeffizienten $a$ und $x$ der anharmonischen Schwingung über die Abweichung der Kraft von einer elastischen Aufschluß.

Somit sind alle die *Kern*lage und Bewegung bestimmenden Größen festgelegt, es bleiben die charakteristischen *Elektronen*daten noch zu bestimmen, also die Komponenten $\varepsilon$ und $\sigma$ des Impulsmomentes. Im Rotationsschwingungsspektrum ist ein Impulsmoment $\sigma$ um die Kernverbindungslinie ohne weiteres durch die Nullinie ($\Delta m = 0$) angezeigt. Im optischen Gebiet gibt eine genaue Ausmessung der Frequenzen mit Hilfe der Termdarstellung (4b) darüber Aufschluß. Z. B. ist der Dublettabstand in den atmosphärischen Sauerstoffbanden durch einen Ausdruck (4b), der eine Quadratwurzel enthält, darstellbar; wir schließen daraus in Übereinstimmung mit dem magnetischen Verhalten, daß $O_2$ ein Impulsmoment um die Kernverbindungslinie hat. Aus den sog. Cyanbanden sowie aus den ultraroten Banden der Halogenwasserstoffe folgt mit großer Wahrscheinlichkeit, daß $N_2$ sowohl wie die Halogenwasserstoffe nur ein Impulsmoment senkrecht zur Kernverbindungslinie besitzen und daß dieses den Betrag $\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ hat. Entsprechende Aussagen gestatten die anderen bisher genauer untersuchten Banden über ihre Träger.

Fassen wir die Ergebnisse unserer Überlegungen kurz zusammen, so können wir sagen, daß die Theorie der Bandenspektren zusammen mit dem Bohrschen Korrespondenzprinzip imstande ist, gerade über *die* Fragen des Molekülbaues, die einer allgemeinen quantentheoretisch-mechanischen Berechnung noch nicht zugänglich sind, weitgehend Auskunft zu geben. Alle spezifischen Moleküldaten, die beim Aufbau der Molekeln aus den Atomen neu hinzukommen, gehen in die Terme der Bandenspektren ein, so daß deren empirische Bestimmung auf eine Termdarstellung der Bandenspektren hinausläuft, die ihrerseits wieder unauflöslich mit der Bohrschen Frequenzbedingung verknüpft ist.

[9]) *T. Heurlinger*, Diss. Lund. 1918.
[10]) *A. Kratzer*, Münchner Berichte 1922, S. 107.

---

## Absorption, Zerstreuung und Dispersion in der Bohrschen Atomtheorie.

*Von R. Ladenburg und F. Reiche, Breslau.*

*1.* Die Grundlage der Bohrschen Atomtheorie bilden die beiden Grundpostulate: die Existenz stationärer Atomzustände und die quantenhafte Emission und Absorption.

Nach diesen Postulaten findet jede Veränderung der Atomenergie, also auch Emission oder Absorption elektromagnetischer Strahlung, nur bei einem vollständigen Übergang des Atoms aus einem stationären Zustand in einen anderen statt. Das hierbei ausgestrahlte oder absorbierte Licht ist stets monochromatisch und besitzt die Schwingungszahl $\nu$, die durch die sogenannte Frequenzbedingung:

$$\nu = \frac{1}{h}(E' - E'')$$

bestimmt ist, wobei $h$ die Plancksche Konstante, $E'$ und $E''$ die Energiewerte des Atoms in den beiden stationären Zuständen bedeuten.

Die optischen Spektren entstehen nach *Bohr* durch Übergänge eines der äußersten, lockersten Elektronen von einer virtuellen, außerhalb des eigentlichen Atoms liegenden Quantenbahn zu einer anderen solchen Bahn oder zur Normalbahn im unerregten Atom. Die Röntgenspektren dagegen verdanken ihre Entstehung der Entfernung eines der inneren, festgebundenen Elektronen und dem Ersatz dieses Elektrons durch ein Elektron aus einer weiter außen im Atom gelegenen Elektronengruppe[1]).

*2.* Die *Absorption von Licht* erfolgt nach dem zweiten Postulat ebenfalls quantenhaft, wenn das Atom durch die auffallende Welle in einen höheren Quantenzustand gehoben wird. Jeder derartige Absorptionsvorgang ist die vollständige Um-

[1]) Vgl. *N. Bohr*, Phil. Mag. *26*, S. 18 u. 498, 1913 (s. a. deutsche Übersetzung: Abhandl. über Atombau, S. 18 u. 47, Verlag Vieweg, Braunschweig 1921) sowie *W. Kossel*, Verh. d. D. phys. Ges. *16*, 953, 1914.

kehrung eines Emissionsprozesses. Bei dieser Absorption wird gerade diejenige Frequenz absorbiert, die bei dem genau umgekehrten Quantenübergang emittiert wird, und die nach der Frequenzbedingung gleich der durch $h$ dividierten Energiedifferenz von Anfangs- und Endzustand ist.

Dies ist die quantenmäßige Begründung der häufig als qualitative Folgerung des Kirchhoffschen Gesetzes bezeichneten Erscheinung, daß jede optische Absorptionslinie einer Emissionslinie entspricht.

Im Gebiet der Röntgenspektren dagegen beobachtet man im allgemeinen keine den Emissionslinien entsprechenden Absorptionslinien: die Elektronen können aus einer inneren Bahn nicht in eine beliebige der höheren Elektronengruppen des Atoms eintreten, weil diese bereits vollständig besetzt sind und eine derartige Symmetrie und Stabilität besitzen, daß sie durch das Eintreten eines neuen Elektrons völlig zerstört würden. Vielmehr muß das innen losgelöste Elektron in einem Zuge bis an die Atomoberfläche bzw. in virtuelle Quantenbahnen übergeführt werden, ja es kann zugleich einen beliebigen, stetig höheren Betrag an Energie aufnehmen, den es in Form von nicht quantenhaft unterteilter kinetischer Energie behält. Daher findet man im Absorptionsröntgenspektrum scharfe Absorptionskanten, die der eben geschilderten vollständigen Abtrennung eines inneren Elektrons entsprechen, und anschließend kontinuierliche Absorption; die Kante ist bisweilen von einigen Nebenminimis begleitet, die von den virtuellen Endbahnen des Elektrons herrühren. Nur wenn das Elektron in eine der unvollständigen inneren Gruppen gelangt, die das typische Merkmal der ersten Elemente der großen Perioden (Sc—Ni, Y—Pd, La—Pt) sind[2]), wird eine Röntgen*linie* absorbiert, die genau mit einer Emissionslinie des umgekehrten Vorganges übereinstimmt[3]).

Die optischen Absorptionslinien des unerregten Atoms entsprechen den Übergängen eines der lockersten Elektronen des Atoms aus der Normalbahn in die höheren, virtuellen Quantenbahnen. Daher erlaubt die Aufsuchung und Serieneinordnung der Absorptionslinien des normalen Atoms nach *Bohr* wichtige Schlüsse auf die Quantenzahlen und die Natur der Bahnen der lockersten Elektronen im unerregten Atom[4]). Diese optischen Elektronen können ebenso wie eins der inneren Elektronen bei den Röntgenabsorptionsspektren außer der Quantenenergie $h\nu$, die der vollständigen Abtrennung entspricht, noch zusätzlich beliebige Beträge an kinetischer Energie aufnehmen; daher beobachtet man eine sich an die Grenze der Absorptionsserie anschließende kontinuierliche Absorption, die gleichmäßig in die an der Grenze untrennbar dicht gehäuften Absorptionslinien übergeht[5]).

*3.* Auf optischem oder elektrischem Wege in einen höheren stationären Quantenzustand versetzt, kann das so angeregte Atom durch weitere quantenhafte Aufnahme von Strahlungsenergie in noch höhere Zustände übergehen und die diesen Übergängen entsprechenden Linien absorbieren. So entstehen die *Absorptionslinien angeregter* und *leuchtender Gase* und Dämpfe, die nicht zu den Absorptionsserien des normalen Atoms gehören. Zugleich ändert sich die Dispersion dieser Gase, indem der Brechungsquotient zu beiden Seiten der genannten Absorptionslinien in besonders starker „anomaler" Weise variiert. Diese Erscheinungen sind als ein experimenteller Beweis der endlichen Verweilzeit der Atome in angeregten Quantenzuständen und damit des ersten Bohrschen Postulats anzusehen. Klassisch konnte man die Absorption und anomale Dispersion leuchtender Gase durch Mitschwingen der quasielastisch gebundenen Elektronen im Thomsonschen Atommodell erklären. Seitdem jedoch das Rutherford-Bohrsche Kernatom mit den nach Quantengesetzen umlaufenden Elektronen an die Stelle des Thomsonschen Modelles getreten ist, kann man die Versuche über Absorption und anomale Dispersion elektrisch oder optisch erregter, leuchtender Gase und Dämpfe nur durch das Bohrsche Postulat deuten, daß die Atome auch in Zuständen höherer Energie eine endliche Zeit existieren können, ohne zu strahlen. Im Wasserstoff z. B. werden die Moleküle durch elektrische Erregung in Atome gespalten, und zu gleicher Zeit wird ein Elektron in den zweiten Quantenzustand gehoben. Dies ist der Grundzustand der bekannten Balmerserie[6]). In der Tat zeigt Wasserstoff, wenn er genügend stark erregt wird, bei geeigneter Versuchsanordnung auch die Balmerlinien in Absorption, ja es ist wenigstens an den ersten Balmerlinien $H_\alpha$ und $H_\beta$ anomale Dispersion und ihre Begleiterscheinung, die Magnetorotation, nachgewiesen worden[7]). Auch in anderen Gasen und Dämpfen (Hg, He) hat man verschiedentlich Absorption und anomale Dispersion angeregter Atomzustände beobachtet[8]). Besonders deutlich zeigt sich die endliche Verweilzeit der Atome bei *Füchtbauers* Versuchen über Fluoreszenz von angeregtem Hg-Dampf[9])

[2]) Näheres vgl. im Artikel *Coster* dieses Heftes.

[3]) *D. Coster*, Phil. Mag. *44*, 546, 1922.

[4]) Vgl. z. B. die neueren Untersuchungen von *W. Grotrian*, ZS. f. Phys. *12*, 218, 1923.

[5]) *J. Holtsmark*, Phys. ZS. *20*, 88, 1919; *G. B. Harrison*, Proc. Nat. Ac. *8*, 260, 1922.

[6]) Daß die Balmerlinien wirklich vom neutralen Atom und nicht, wie man früher annahm, vom ionisierten Atom ausgesandt werden, ist kürzlich durch die Versuche von *W. Wien* (Ann. d. Phys. *70*, 1, 1923) erwiesen.

[7]) *R. Ladenburg* u. *St. Loria*, Verh. d. D. phys. Ges. *10*, 858, 1908; *R. Ladenburg*, Phys. Zs. *10*, 497, 1909.

[8]) Vgl. *R. Kück* u. *T. Retschinsky*, Ann. d. Phys. *22*, 852, 1907; *A. Pflüger*, ebenda *24*, 519, 1907; *P. P. Koch* u. *W. Friedrich*, Phys. Zs. *12*, 1193, 1911; *F. Paschen*, Ann. d. Phys. *45*, 625, 1914.

[9]) *Chr. Füchtbauer*, Phys. Zs. *21*, 635, 1920.

bei dem dieser durch Absorption der Linie 2537 in den Zustand $2\,p_2$ gelangt und nun, von hier aus von neuem angeregt, auch andere Linien in Fluoreszenz aussendet.

4. Was die Stärke der Absorption betrifft, so sagen *Bohrs* Postulate hierüber ebensowenig aus wie über die *Intensität der* bei Übergängen zu niedrigeren Energiesstufen emittierten *Spektrallinien.* Bei unserer Unkenntnis des eigentlichen Übergangsprozesses sind wir zur Beschreibung dieser Vorgänge vorläufig gezwungen, mit *Einstein*[10]) anzunehmen, daß sie durch Wahrscheinlichkeitsgesetze geregelt sind. Danach besitzt das Atom im stationären Zustand ($k$) eine gewisse Wahrscheinlichkeit, unter Aussendung von Strahlung von selbst, d. h. ohne angebbare äußere Veranlassung, in einen Zustand ($i$) kleinerer Energie überzugehen. Der Wahrscheinlichkeitsfaktor $a_{ki}$, der für diesen Übergang charakteristisch ist, hängt nur von der Natur des betrachteten Systems ab. Diese Annahme ist formal ganz analog den Vorstellungen der klassischen Elektrodynamik. Hier ist zwar nicht von Wahrscheinlichkeitsgesetzen die Rede; aber die Ausstrahlung eines klassischen quasi-elastisch gebundenen Oszillators ist ebenfalls nicht durch äußere Ursachen bestimmt, sondern hängt nur von dem strahlenden System selbst ab. Ebenso entspricht nach *Einsteins* Annahmen die Wirkung einer äußeren Strahlung auf ein Quantenatom derjenigen, die ein klassischer Oszillator durch eine auffallende Welle erfährt. Wenn deren Frequenz sich von der Eigenfrequenz des Oszillators nur wenig oder gar nicht unterscheidet, besteht die Reaktion des Oszillators in einer Vermehrung oder einer Verminderung seiner Energie, je nach dem Phasenunterschied zwischen der äußeren Welle und der Bewegung des Oszillators. In Analogie hierzu nimmt *Einstein* an, daß das Atom im Zustand $i$ eine durch den Faktor $b_{ik}$ charakterisierte Wahrscheinlichkeit besitzt, unter Aufnahme der Energie $h\nu$ aus der auffallenden Welle in den höheren Zustand $k$ überzugehen („positve Einstrahlung"), und daß ein Atom im Zustand $k$ eine andere Wahrscheinlichkeit ($b_{ki}$) besitzt, unter dem Einfluß der äußeren Welle in den Zustand $i$ zurückzukehren („negative Einstrahlung").

Wir sehen in dieser Analogie der klassischen und quantenmäßigen Emissions- und Absorptionsgesetze die Folge des *Bohrschen Korrespondenzprinzips* — allerdings ist die Benutzung der Wahrscheinlichkeitsbegriffe wohl nur als eine provisorische anzusehen, die unsere Unkenntnis der wirklichen Vorgänge in besonders deutliches Licht rückt.

Das Korrespondenzprinzip knüpft an die Tatsache an, daß im Gebiet großer Quantenzahlen $n$, wo sich benachbarte Zustände energetisch relativ wenig voneinander unterscheiden

$$\left(n' - n'' \ll \begin{cases} n' \\ n'' \end{cases}\right)$$

die bei einem Übergang $n' \to n''$ ausgestrahlte Schwingungszahl übereinstimmt mit der harmonischen Komponente $(n'-n'')\omega$ in der Fourierzerlegung der Bewegung des Elektrons, wobei $\omega$ die Umlaufszahl ist[11]). So ist z. B. beim Wasserstoffatom die beim Übergang $n' \to n''$ emittierte Schwingungszahl:

$$\nu = R\left(\frac{1}{n''^2} - \frac{1}{n'^2}\right),$$

wo $R$ die Rydbergsche Zahl ist. Andererseits ist die Umlaufszahl $\omega$ in der durch die Quantenzahl $n$ charakterisierten Bahn:

$$\omega_n = \frac{2R}{n^3}.$$

Ist also

$$n' - n'' \ll \begin{cases} n' \\ n'' \end{cases},$$

so wird

$$\nu = R\,\frac{n'^2 - n''^2}{n'^2\,n''^2} \sim 2R\,\frac{n' - n''}{n'^3} = (n' - n'')\,\omega_n.$$

Bei großen Schwingungszahlen, d. h. kleinen Quantenzahlen ist eine solche Übereinstimmung natürlich nicht möglich, da dort die Umlaufszahlen selbst in benachbarten Bahnen ganz verschieden sind, während die Schwingungszahl $\nu$ stets von der Energiedifferenz beider Bahnen abhängt. Es läßt sich jedoch leicht zeigen, daß auch in diesem Falle $\nu$ als ein bestimmter *Mittelwert* über die entsprechende harmonische Komponente $(n' - n'')\omega$ der Anfangs- und Endbahn sowie einer kontinuierlichen Reihe gedachter Zwischenbahnen darstellbar ist[12]).

Wir sagen mit *Bohr*, daß die beim Übergang $n' \to n''$ ausgesandte Schwingungszahl $\nu$ mit der harmonischen Komponente $(n' - n'')\omega$ in der Bewegung des Elektrons „korrespondiert".

Eine ähnliche Korrespondenz ist nach *Bohr* auch zwischen der Intensität der betreffenden Spektrallinie, d. h. dem Wahrscheinlichkeitsfaktor $a_{ki}$ des zugehörigen Quantenübergangs und den Amplitudenquadraten der „korrespondierenden" Komponente (in den Anfangs-, End- und Zwischenbahnen) zu erwarten; obzwar vorläufig noch nicht sicher feststeht, welcher Mittelwert der Amplitudenquadrate zu nehmen ist. Auf Grund dieser Intensitätskorrespondenz ist *Kramers* zu einer Reihe bedeutsamer Übereinstimmungen mit den Experimenten über Intensiät der Feinstruktur- und der Starkeffektkomponenten gekommen, indem er folgenden Ansatz machte: er verglich die von einem Quantenatom pro Sekunde ausgesandte Energie

$$S_Q = a_{ki}\,h\,\nu_0$$

[10]) *A. Einstein*, Phys. Zs. *18*, 121, 1917; wir folgen hier der Darstellung von *N. Bohr*, Zs. f. Phys. *13*, 117, spez. S. 141, 1923.

[11]) Der Einfachheit halber betrachten wir hier einfach periodische Systeme, die durch *eine* Quantenbedingung festgelegt sind. (Die allgemeinere Formulierung vgl. im Artikel *Kramers* dieses Heftes.)

mit der Energie $S_{kl}$, die nach der klassischen Elektrodynamik von einem Elektron bei einer rein harmonischen Schwingung

$$\xi = C \cos 2\pi \nu^* t$$

ausgesandt wird[13]). Dabei ist $C$ die Amplitude der „korrespondierenden" harmonischen Komponente $\nu^* = (n' - n'')\,\omega$. Da $S_{kl}$ den Wert:

$$S_{kl} = \frac{16\pi^4 e^2 \nu^{*4}}{3c^3} C^2$$

annimmt (wo $e$ die Elektronenladung, $c$ die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ist), so folgt durch Gleichsetzen von $S_Q$ und $S_{kl}$ für hohe Quantenzahlen, bei denen $\nu^*$ in $\nu_0$ übergeht, und durch eine — allerdings nicht zwangsläufige — Extrapolation in das Gebiet kleiner Quantenzahlen:

$$a_{ki} = \frac{16\pi^4 e^2 \nu_0^3}{3c^3 h} \overline{C^2} \quad \ldots\ldots (1$$

wobei $\overline{C^2}$ einen Mittelwert der Amplitudenquadrate in den Anfangs-, End- und Zwischenbahnen darstellt. Hieraus ergibt sich z. B. für die Übergangswahrscheinlichkeit des linearen harmonischen Quantenoszillators aus dem $(n+1)$ten in den $n$ ten Quantenzustand, falls man nicht den Mittelwert $\overline{C^2}$, sondern die Amplitude im oberen Quantenzustand verwendet, auf Grund der Gleichung

$$m\, C^2\, 2\pi^2 \nu_0^2 = (n+1)\, h\, \nu_0$$

der Wert[14]):

$$(a_{ki})_{\text{linear. Osz.}} = (n+1)\frac{8\pi^2 e^2 \nu_0^2}{3mc^3} = \frac{n+1}{\tau} \quad (2a$$

wobei

$$\tau = \frac{3mc^3}{8\pi^2 e^2 \nu_0^2}$$

die „Abklingungszeit" des klassischen Oszillators und $\frac{1}{\tau}$ sein Dämpfungsfaktor ist. Die *Kramers*sche Rechnungsweise erfordert die Benutzung eines Mittelwertes des Amplitudenquadrates und damit der Quantenzahl. Bei Benutzung des arithmetischen Mittelwertes wird für den linearen Oszillator:

$$a_{ki} = \frac{n+\frac{1}{2}}{\tau}, \quad (2b$$

bei Benutzung des logarithmischen Mittelwertes (vgl. *Kramers* a. a. O.):

$$a_{ki} = \frac{1}{e} \cdot \frac{(n+1)^{n+1}}{n^n} \cdot \frac{1}{\tau},$$

wo e die Basis des natürlichen Logarithmus ist. Für den räumlichen isotropen Oszillator (3 Freiheitsgrade) entsteht eine gewisse Schwierigkeit durch die Frage, ob eine Nullpunktsenergie vom Betrage $h\nu_0$ zu berücksichtigen ist. Davon hängt nämlich der Wert der statistischen Gewichte und der oben erwähnten Wahrscheinlichkeitsfaktoren $b$ der erzwungenen Übergänge ab, die für die folgenden Betrachtungen von Bedeutung sind. Sieht man von der Einführung einer Nullpunktsenergie ab, so wird das statistische Gewicht eines räumlichen isotropen Oszillators im $n$ten Quantenzustand[14a]):

$$g_n = \frac{1}{2}(n+1)(n+2).$$

Für $a_{kl}$ ergibt sich in diesem Falle der gleiche Wert wie für den linearen Oszillator.

5. Entsprechende Überlegungen kann man zur Bestimmung der *Stärke der Absorption* anwenden. Der nächstliegende Weg ist der, daß man aus den beobachteten Werten der Absorption im Bereich einer Spektrallinie den zugehörigen Wahrscheinlichkeitsfaktor der erzwungenen Übergänge zu berechnen sucht[15]); man setzt dabei die Gesamtabsorption $\int \frac{4\pi}{\lambda} n \varkappa d\nu$, genommen über die gemessene Absorptionskurve, gleich dem bei wahren Quantenübergängen von N Atomen absorbierten Bruchteil der auffallenden Strahlung. Dieser Berechnung gegenüber ist das Bedenken erhoben worden, daß bei Absorptionsmessungen nicht allein die Wirkung wahrer Quantenübergänge, sondern hauptsächlich eine auf Zerstreuung beruhende Schwächung des Lichtes beobachtet wird[16]).

Ohne vorläufig auf diese Frage einzugehen, auf die wir in § 6 zurückkommen werden, kann man rein theoretisch die durch *wahre Quantenübergänge* von N Atomen *erzeugte Absorption* mit der *Gesamtschwächung* vergleichen, die $\mathfrak{N}$ klassische, monochromatische Oszillatoren mit der Masse und Ladung eines Elektrons, deren Dämpfung lediglich auf Ausstrahlung beruht, auf einen ausgedehnten, die Eigenschwingungszahl $\nu_0$ umfassenden Spektralbezirk ausüben; man erhält dann eine einfache Beziehung zwischen $\mathfrak{N}$, N und den Wahrscheinlichkeitsfaktoren und kann auf Grund dieser Beziehung eine Reihe der Beobachtungen über Dispersion und Zerstreuung im Rahmen der Bohrschen Atomtheorie quantentheoretisch deuten[17]). Bezeichnet man das experimentell bestimmbare Verhältnis (§ 8 ff.) $\frac{\mathfrak{N}}{N}$ mit $x$, so kann man den obigen Vergleich von N Quantenatomen mit $\mathfrak{N}$ Oszillatoren formal, aber, wie im § 6 gezeigt wird, zugleich exakter, so ausdrücken, daß jedes Quantenatom bzw. jedes auf

[13]) *H. A. Kramers*, Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter 8. Raekke *III*, S. 46; s. a. *N. Bohr*, Zs. f. Phys. *13*, 145, 1923.

[13]) Hierbei ist eine lineare Schwingung vorausgesetzt. Bei einer zirkularen Schwingung ist entsprechend für $S_{kl}$ der doppelte Wert zu nehmen.

[14]) Vgl. *O. Stern* u. *M. Volmer*, Phys. Zs. *20*, 183, 1919, die diese Formel mit $n = 0$ für den Übergang aus dem 1. in den 0. Quantenzustand abgeleitet haben, sowie *M. Planck*, Theorie der Wärmestrahlung, 4. Aufl., S. 179, 1921.

[14a]) *C. G. Darwin* u. *R. H. Fowler*, Phil. Mag. *44*, 472, 1922.

[15]) *Chr. Füchtbauer*, Phys. Zs. *21*, 322, 1920.

[16]) *J. Franck*, Phys. Zs. *23*, 79, 1922 (Diskussionsbemerkung auf dem Physikertag in Jena), vgl. a. *N. Bohr*, Zs. f. Phys. *13*, 162, 1923.

[17]) Vgl. *R. Ladenburg*, Zs. f. Phys. 4, 451, 1921, sowie eine demnächst erscheinende Arbeit der Verf. in der Zs. f. Phys., wo die i. f. mitgeteilten Ergebnisse näher begründet werden.

die äußere Strahlung reagierende Elektron ersetzt wird durch einen klassischen „Ersatzoszillator" von der Ladung $x\,e$ und der Masse $x\,m$. Die spezifische Ladung eines solchen Ersatzoszillators hat daher den normalen Wert $\frac{e}{m}$ des Elektrons.

Bedeutet $N_i$ die Zahl der Quantenatome pro Volumeneinheit im tieferen Energieniveau $i$, $\nu_0$ die beim Übergang auf das höhere Niveau $k$ absorbierte Schwingungszahl, $u_{\nu_0}\,d\,\nu$ die Strahlungsdichte der auffallenden Strahlung dieser Schwingungszahl[18]), so ist die durch Quantenübergänge pro Sekunde und Volumeneinheit absorbierte Energie:

$$A_Q = u_{\nu_0}\,h\,\nu_0\,(N_i\,b_{ik} - N_k\,b_{ki}) \quad . \quad . \quad . \quad (3a$$

wo das 2. Glied von der oben (§ 4) genannten negativen Einstrahlung herrührt.

Andererseits ist der von $\mathfrak{N}$ klassischen, räumlichen, isotrop gebundenen Oszillatoren der Eigenschwingungszahl $\nu_0$ pro Sekunde und Volumeneinheit der auffallenden Strahlung entzogene Energiebetrag („Gesamtschwächung")[19])

$$A_{kl} = \frac{\pi\,e^2}{m}\,\mathfrak{N}\,u_{\nu_0} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3b$$

Bei dieser Überlegung ist sowohl klassisch wie quantenmäßig von einer Umwandlung der der auffallenden Strahlung entzogenen Energie in Wärmeenergie infolge von Zusammenstößen (Lorentzsche Stöße bzw. Stöße zweiter Art) abgesehen — in erster Linie deshalb, weil eine befriedigende Theorie dieser Erscheinung heute nicht existiert. Die entsprechende Vereinfachung der Betrachtung scheint aber sowohl theoretisch unbedenklich wie experimentell begründet: trägt man nämlich der Umwandlung der aufgenommenen Strahlungsenergie in Wärmeenergie in formaler Weise durch Einführung eines zum Faktor der Strahlungsdämpfung in der Schwingungsgleichung des Oszillators additiv hinzukommenden „Dämpfungsfaktors" Rechnung, so ändert sich der Wert $A_{kl}$ nicht. Andererseits sind die fraglichen beobachteten Erscheinungen (Gesamtabsorption und Dispersion bzw. Magnetorotation) vom äußeren Druck nur wenig unabhängig[20])). Schließlich gibt sich dasselbe Resultat wie bei der hier angedeuteten Rechnung, wenn man die Verhältnisse bei Strahlungsgleichgewicht untersucht, wo Zusammenstöße sicherlich nichts ändern[21]).

Setzt man nun

$$A_Q = A_{kl}$$

so folgt:

$$\mathfrak{N}\,\frac{\pi\,e^2}{m} = h\,\nu_0 (N_i\,b_{ik} - N_k\,b_{ki}) \quad . \quad . \quad . \quad (4a$$

Da im stationären Zustand ebensoviel Atome von $i$ nach $k$ wie von $k$ nach $i$ übergehen, ist nach *Einstein*:

$$u_{\nu_0}\,b_{ik}\,N_i = u_{\nu_0}\,b_{ki}\,N_k + a_{ki}\,N_k\,.$$

Da die Wahrscheinlichkeitsfaktoren $a_{ki}$, $b_{ik}$ und $b_{ki}$ nur von der Natur des Atoms abhängen, wird man die von *Einstein* für Strahlungsgleichgewicht im Hohlraum abgeleiteten Beziehungen:

$$g_i\,b_{ik} = g_k\,b_{ki}$$

und

$$b_{ik} = a_{ki}\,\frac{g_k}{g_i}\,\frac{c^3}{8\,\pi\,h\,\nu_0^3} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5$$

unbedenklich auch außerhalb des Hohlraumes verwenden dürfen; hierbei sind $g_i$ und $g_k$ die statistischen Gewichte der zwei Quantenzustände $i$ und $k$. Dann folgt:

$$A_Q = N_i\,h\,\nu_0 b_{ik}\,u_{\nu_0}\,\frac{1}{1+\frac{c^3\,u_{\nu_0}}{8\,\pi\,h\,\nu_0^3}} \quad . \quad . \quad . \quad (3c$$

Der Faktor

$$\frac{1}{1+\frac{c^3\,u_{\nu_0}}{8\,\pi\,h\,\nu_0^3}}$$

kann bei nicht zu hoher Strahlungsdichte am Ort der Atome und bei mäßiger Temperatur der Gasschicht praktisch gleich 1 gesetzt werden. Dann geht Gl. (4a) über in

$$\mathfrak{N}\,\frac{\pi\,e^2}{m} = N_i\,h\,\nu_0\,b_{ik}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4b$$

Zur quantentheoretischen Deutung dieser Formel eignet sich besser als der hier benutzte Faktor $b_{ik}$ der erzwungenen Übergänge der Faktor $a_{ki}$ der spontanen Übergänge, da dieser bei bekanntem Atommodell nach dem Korrespondenzprinzip berechnet werden kann (vgl. § 4 u. § 8). Zur Umrechnung von $b_{ik}$ auf $a_{ki}$ benutzt man die Einsteinsche Beziehung (5) und erhält so die den folgenden Betrachtungen zugrunde liegende Formel:

$$\mathfrak{N} = N_i\,\frac{g_k}{g_i}\,a_{ki}\,\frac{m\,c^3}{8\,\pi^2\,e^2\,\nu_0^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4c$$

Man kann in allen Fällen, für beliebige Atome, das korrespondenzmäßig berechnete $a_{ki}$ auf die Form

$$a_{ki} = \frac{8\,\pi^2\,e^2\,\nu_0^2}{3\,m\,c^3} \cdot f = \frac{1}{\tau} \cdot f$$

bringen, wo $f$ — aus dimensionellen Gründen — eine reine Zahl ist. Setzt man dies in (4c) ein, so folgt:

$$x = \frac{\mathfrak{N}}{N_i} = \frac{1}{3}\,f \cdot \frac{g_k}{g_i} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4d$$

die wohl als die einfachste Form der Beziehung zwischen $\mathfrak{N}$ und $N_i$ anzusehen ist.

Im Fall des linearen Quantenoszillators ist $g_i = g_k = 1$, im Fall des räumlichen ist

---

[18]) Im allgemeinen setzt sich die in den folgenden Gleichungen auftretende Größe $u_{\nu_0}$ zusammen aus dem von der äußeren Welle herrührenden Anteil und dem Anteil der Eigenstrahlung des Gases; letzterer ist jedoch in vielen Fällen zu vernachlässigen.

[19]) Vgl. *M. Planck*, Theorie der Wärmestrahlung, 4. Aufl., Formel 260 und 159; diese Formeln gelten für den linearen Oszillator und müssen für den räumlichen mit 3 multipliziert werden. Rechnet man mit den oben eingeführten „Ersatzoszillatoren", so erhält man $A_{kl} = \frac{\pi\,(e\,x)^2}{m\,x} \cdot N\,u_{\nu_0}$, also mit $x = \frac{\mathfrak{N}}{N}$ wieder Formel (3b).

[20]) Vgl. *Chr. Füchtbauer* und *G. Joos*, Phys. Zs. 23, 73, 1922; *R. Minkowski*, ebenda S. 69.

[21]) *R. Ladenburg*, l. c.

$g_i = \frac{1}{2}(n+1)(n+2)$, $g_k = \frac{1}{2}(n+2)(n+3)$

(vgl. § 4), wenn $i$ dem $n$ten und $k$ dem $(n+1)$ten Quantenzustand entspricht. Somit erhält man aus der Formel (2a) mit Benutzung der Einsteinschen Beziehung (5) für die Wahrscheinlichkeit der erzwungenen Übergänge aus dem $n$ten in den $(n+1)$ten Zustand die Werte:

$$(b_{ik})_{\text{linearer Osz.}} \cdot h\nu_0 = (n+1)\frac{\pi e^2}{3m} \quad \ldots \text{(6a}$$

bzw.

$$(b_{ik})_{\text{räuml. Osz.}} \cdot h\nu_0 = (n+3)\frac{\pi e^2}{3m} \quad \ldots \text{(6b}$$

Betrachtet man also als Quantenatome — deren Absorption mit der von $\mathfrak{N}$ klassischen Oszillatoren verglichen wird — speziell $N_i$ lineare Quantenoszillatoren, so wird

$$\mathfrak{N} = \frac{n+1}{3} N_i \quad \ldots \text{(7a}$$

und bei räumlichen Quantenoszillatoren:

$$\mathfrak{N} = \frac{n+3}{3} N_i \quad \ldots \text{(7b}$$

Für den Übergang zwischen dem untersten ($n=0$) und dem nächstliegenden Quantenzustand wird also für lineare Quantenoszillatoren:

$$\mathfrak{N} = \frac{1}{3} N_i \quad \ldots \text{(8a}$$

für räumliche:

$$\mathfrak{N} = N_i \quad \ldots \text{(8b}$$

Benutzt man dagegen zur Berechnung von $a_{ki}$, wie in Gleichung (2b), den arithmetischen Mittelwert der Quantenzahlen, so lauten die allgemeinen Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{N}_{\text{lin. Osz.}} &= \frac{n+\frac{1}{2}}{3} N_i \\ \text{bzw.} \\ \mathfrak{N}_{\text{räuml. Osz.}} &= \frac{\left(n+\frac{1}{2}\right)(n+3)}{3(n+1)} \cdot N_i \end{aligned}\right\} \quad \ldots \text{(7c}$$

also für den Übergang in den tiefsten Quantenzustand:

$$\mathfrak{N}_{\text{lin Osz.}} = \frac{1}{6} N_i \text{ bzw. } \mathfrak{N}_{\text{räuml. Osz.}} = \frac{1}{2} N_i \ . \text{(8c}$$

Bisher war nur von dem einen Übergang $i \rightleftarrows k$ die Rede. Im allgemeinen können von dem tieferen Niveau aus eine Reihe verschiedener Übergänge stattfinden — entsprechend einer Reihe einzelner Absorptionslinien. Sind diese im Spektrum genügend weit voneinander getrennt, so daß sich ihre Absorptionsgebiete nicht überlagern, so kann man den obigen Vergleich der Quantenabsorption mit der klassischen Gesamtschwächung für jede Absorptionsstelle einzeln anstellen. Jeder Absorptionslinie $\nu_s$ muß man dabei eine besondere Gruppe klassischer Oszillatoren zuordnen, so daß das klassische Modell aus $\mathfrak{N}_1$ Oszillatoren von der Eigenschwingungszahl $\nu_1$, $\mathfrak{N}_2$ Oszillatoren von der Eigenschwingungszahl $\nu_2$ usw. besteht[22]). Man erhält so eine Reihe von Einzelbeziehungen zwischen den auf die verschiedenen Stellen bezüglichen $\mathfrak{N}$-Werten und den zugehörigen Wahrscheinlichkeitsfaktoren. Über diese läßt sich allgemein nur das Folgende aussagen: Kann das Atom aus einem Zustand $k$ nicht nur in $i$, sondern auch in andere tiefere Zustände $h$, $g$, usw. übergehen, so gilt für jeden Übergang $i \rightleftarrows k$, $h \rightleftarrows k$ usw. einzeln die Beziehung (5) zwischen $a$, $b$ und den zugehörigen statistischen Gewichten, weil für jeden dieser Elementarvorgänge statistisches Gleichgewicht bestehen muß. Ist ferner $a_k$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Zustand $k$ überhaupt verlassen wird („Gesamtzerfallswahrscheinlichkeit" des Zustandes $k$), so gilt für den spontanen Zerfall der Moleküle $N_k$ im Zeitelement $\Delta t$ das „radioaktive" Zerfallsgesetz[22]):

$$-\Delta N_k = N_k a_k \Delta t;$$

der reziproke Wert von $a_k$ wird deshalb auch als mittlere Verweilzeit des Atoms im Zustand $k$ bezeichnet — entsprechend der mittleren Lebensdauer radioaktiver Atome. Da die verschiedenen Übergangsmöglichkeiten einander ausschließende Ereignisse im Sinne der Wahrscheinlichkeitsrechnung sind, so ist außerdem

$$a_k = a_{ki} + a_{kh} + a_{kg} \ldots \ldots \text{(9}$$

6. Die Zahl $\mathfrak{N}$, deren quantentheoretische Bedeutung für den Vorgang der Absorption in den Beziehungen (4) zum Ausdruck kommt, ist auch für die quantitative Beschreibung der *Dispersion und Zerstreuung* in der klassischen Theorie maßgebend. In der Dispersionsformel für den Brechungsquotienten $n$:

$$\left.\begin{aligned} n^2 - 1 &= \mathfrak{N}\frac{\pi e^2}{m} \cdot \frac{1}{\pi^2(\nu_0^2 - \nu^2)} \\ &= 4\pi\mathfrak{N}\frac{e^2}{m} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} \end{aligned}\right\} \quad \ldots \text{(10}$$

$$(\omega = 2\pi\nu = \text{Frequenz})$$

die bei Annahme einer einzigen Gruppe klassischer Oszillatoren außerhalb der engeren Umgebung von $\nu_0$ gilt[23]), hat die Zahl $\mathfrak{N}$ dieselbe Bedeutung wie in der Gl. (3b) für $A_{kl}$. Denn die bei dieser Rechnung verwendeten quasielastisch gebundenen, isotropen räumlichen Oszillatoren kommen auch unter der Einwirkung einer äußeren Welle, deren Schwingungszahl $\nu$ von der Eigenschwingungszahl $\nu_0$ der Oszillatoren abweicht, in Mitschwingen und erzeugen dadurch Sekundärwellen der Schwingungszahl $\nu$, bewirken also eine Zerstreuung der auffallenden Wellen. Bei der Berechnung dieser Zerstreuung ist wegen unseres vorangehenden und folgenden Vergleichs mit $N$ Quantenatomen allerdings zu beachten, daß die räum-

[22]) Vgl. *O. Stern* u. *M. Volmer*, Phys. Zs. *20*, 183, 1920.

[23]) Bei mehreren Gruppen von Oszillatoren tritt die Summe

$$\sum_s \mathfrak{N}_s \frac{\pi e^2}{m} \cdot \frac{1}{\pi^2(\nu_s^2 - \nu^2)}$$

auf.

liche Anordnung der $\mathfrak{N}$ Oszillatoren mit der der $N$ Quantenatome übereinstimmen muß, daß daher die $\mathfrak{N}$ Oszillatoren auf die $N$ Raumpunkte gleichsam aufgeteilt werden müssen; sonst würden die von ihnen ausgehenden Sekundärwellen zu falschen Interferenzen Anlaß geben. Wir können diese Aufteilung wieder, gerade wie im vorangehenden § 5, formal so ausdrücken, daß an jedem der $N$ Raumpunkte ein klassischer Oszillator von der Ladung $x\,e$ und der Masse $x\,m$ zu denken ist, wobei, wie oben, $x = \frac{\mathfrak{N}}{N}$ ist, oder mit anderen Worten: jeder dieser $N$ „Ersatzoszillatoren" soll unter dem Einfluß der äußeren Welle ein elektrisches Moment annehmen, dessen Amplitude $x$ mal so groß ist wie die eines klassischen Oszillators von der Ladung $e$ und der Masse $m$. Der Betrag der von diesen Ersatzoszillatoren unter dem Einfluß äußerer Strahlung der Energiedichte $u_\nu\,\mathrm{d}\nu$ zerstreuten Energie pro Sekunde und Volumeneinheit außerhalb der Umgebung von $\nu_0$ ist:

$$Z^{\nu}_{kl} = \frac{N \cdot x^2 8\pi e^4 \nu^4 u_\nu\,d\nu}{3 m^2 c^3 (\nu_0^2 - \nu^2)^2} = \frac{\mathfrak{N}\,\pi\,e^2}{m}\,\frac{2}{\pi}\,\frac{\nu^2\,\mathfrak{k}\,u_\nu\,\mathrm{d}\,\nu}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2} \quad (11$$

wo

$$\mathfrak{k} = \frac{4\pi e^2 \nu^2 x}{3 m c^3}$$

die Strahlungsdämpfung eines der Ersatzoszillatoren ist. Diese Sekundärwellen stehen mit der Primärwelle in enger Phasenbeziehung; durch gegenseitige Interferenz wird die Geschwindigkeit der Primärwelle abgeändert, und zwar um so stärker, je näher $\nu$ an $\nu_0$ liegt, d. h. das Licht wird dispergiert. Quantitativ findet dieser Zusammenhang seinen Ausdruck in der sogenannten Rayleighschen Beziehung zwischen zerstreuter Energie der Welle $\nu$ und Brechungsquotient, die in unserer Bezeichnung lautet[23a]):

$$Z^{\nu}_{kl} = \frac{8\pi^3}{3}\,\frac{(n^2-1)^2}{N\lambda^4}\,c\,u_\nu\,\mathrm{d}\,\nu\left(\text{wo } \lambda = \frac{c}{\nu}\right) \quad (12$$

Die Vereinigung dieser beiden Gleichungen für $Z^{\nu}_{kl}$ führt unmittelbar zu der obigen Dispersionsformel (10):

$$n^2 - 1 = \frac{N x e^2}{\pi m (\nu_0^2 - \nu^2)} = \frac{\mathfrak{N}\,\pi\,e^2}{m}\,\frac{1}{\pi^2(\nu_0^2 - \nu^2)}.$$

Sowohl Stärke der Zerstreuung als der Dispersion ist mithin durch das Produkt $\frac{\mathfrak{N}\,\pi\,e^2}{m}$ bestimmt — gerade wie die Stärke der Gesamtschwächung [Gl. (3 b)].

Wie ein *Quantenatom* auf eine beliebige Welle $\nu$ reagiert, ist nach *Bohr* mittels der klassischen Mechanik und Elektrodynamik zurzeit nicht allgemein berechenbar. Aber die weitgehende Bestätigung der klassischen Gleichungen (10)—(12) in dem großen Gebiet der Dispersions- und Zerstreuungserscheinungen zeigt die Brauchbarkeit der klassischen Vorstellungen, daß die Atome durch die auffallende Strahlung zur Aussendung interferenzfähiger Wellenzüge angeregt werden. Ja, im Falle der regelmäßig angeordneten Kristallatome treten die Interferenzen der sekundären Wellenzüge im Lauediagramm der Röntgenstrahlen unmittelbar in Erscheinung. Darum scheint uns, in Übereinstimmung mit *Bohr*[24]), folgende Annahme notwendig: die Quantenatome sollen in ähnlicher Weise wie klassische Oszillatoren unter der Einwirkung einer Welle der Schwingungszahl $\nu$ sekundäre interferenzfähige Wellenzüge in bestimmter Phasenbeziehung mit der auffallenden Welle erzeugen, und zwar soll die von einem bestimmten Volumen mit $N$ Quantenatomen auf diese Weise zerstreute Energie *den* Betrag besitzen, der sich klassisch aus dem Mitschwingen von $\mathfrak{N}$ harmonischen auf die $N$ Raumpunkte verteilten Oszillatoren in der oben angegebenen Weise berechnen läßt. Bei der Aussendung dieser Sekundärwellen handelt es sich offenbar nicht um einen eigentlichen „Quantenvorgang", bei dem das Atom in einen neuen stationären Quantenzustand übergeht, um dort endliche Zeit zu verweilen. Sonst wäre die notwendige Phasenbeziehung zwischen Sekundär- und Primärwelle nicht verständlich. Deshalb ist der Vorgang der Zerstreuung auch nicht an die Aufnahme eines ganzen Quantums $h\nu$ gebunden, eine Folgerung, die mit der Unabhängigkeit der Dispersionserscheinungen von der Beleuchtungsstärke bis herab zu sehr geringer Lichtintensität im Einklang ist[25]).

Wie im einzelnen eine solche Sekundärwelle bei den Quantenatomen zustandekommt, können wir zurzeit ebensowenig angeben, wie die Einzelheiten beim Mechanismus des Quanten*übergangs*. Aber die maßgebende Beziehung der Reaktion der Atome auf eine äußere Welle $\nu$ zu den eigentlichen Quantenprozessen und den eigentümlichen Eigenschaften eines Quantenatoms ergibt sich auf Grund der Beziehungen (4). Denn diese sagen aus, daß gerade der Ausdruck $\frac{\mathfrak{N}\,\pi\,e^2}{m}$, der in der klassischen Theorie die Stärke der Zerstreuung und der Dispersion bestimmt, die quantentheoretische Bedeutung des Produktes $N_i\,h\,\nu_0 \cdot b_{ik}$ besitzt, bzw. daß die Zahl $\mathfrak{N}$ der klassischen Oszillatoren in der Quantentheorie dieser Erscheinungen zu ersetzen ist durch

$$N_i\,\frac{g_k}{g_i} \cdot a_{ki} \cdot \frac{\tau}{3},$$

wo

$$\tau = \frac{3 m c^3}{8\pi^2 e^2 \nu_0^2}$$

[23b]) Wie man besonders aus der von *Einstein* herrührenden Ableitung dieser Beziehung mit Hilfe der Dichteschwankungen erkennt (Ann. d. Phys. *33*, 1275, 1910), muß hier in der Tat, unabhängig von der speziellen Molekularvorstellung, die *wirkliche Zahl N* der schwankenden Teilchen, ohne den Faktor $x$, auftreten.

[24]) Zs. f. Phys. *13*, 161, 1923.

[25]) Vgl. *R. Gans* und *A. P. Mignez*, Ann. d. Phys. (4) *52*, 291, 1917.

die „Abklingungszeit" des klassischen Oszillators ist[26]). Natürlich überlagern sich an einer bestimmten Stelle $\nu$ des Spektrums die Wirkungen der verschiedenen möglichen Quantenübergänge des Atoms, so daß an die Stelle des Produktes $N_i\, h\, \nu_0\, b_{ik}$ die Summe $\sum_{(a)} N_i\, h\, \nu_0^{(a)} \cdot b_{ik}^{(a)}$ tritt. Mit andern Worten: die *Wahrscheinlichkeit der möglichen Quantenübergänge* an den Stellen $\nu_0^{(a)}$ *ist ein Maß* nicht nur für den Betrag der Quantenabsorption von Licht der Schwingungszahlen $\nu_0^{(a)}$, sondern auch *für den Betrag der Zerstreuung und Dispersion*, den eine Welle beliebiger Schwingungszahl $\nu$ erfährt[27]). Dabei nehmen wir nicht etwa an, daß die Übergänge unter dem Einfluß der Welle $\nu$ wirklich zustande kommen. Vielmehr müssen wir uns nach dem Korrespondenzprinzip vorstellen [vgl. § 4, speziell Gl. (1)], daß diese Wahrscheinlichkeit für das Zustandekommen der Quantenübergänge durch die Amplitude der mit $\nu_0$ korrespondierenden harmonischen Komponente der Bewegung, also durch die Konfiguration des Atoms bestimmt ist, und es ist begreiflich, daß diese Amplitude nicht nur die Häufigkeit der wirklichen Quantenübergänge an den Stellen $\nu_0^{(a)}$, sondern auch die Reaktion des Atoms auf Wellen beliebiger Schwingungszahl regelt. Der provisorische Charakter dieser Vorstellungen erhellt allerdings daraus, daß nicht nur die Bewegung des Atoms im unteren Zustande der möglichen Quantenübergänge die genannte Reaktion beeinflußt, sondern auch die Bewegung in dem gar nicht zustande kommenden höheren Quantenzustande und in den Zwischenzuständen.

Die dargelegte Auffassung führt auf Grund der korrespondenzmäßig berechneten Übergangswahrscheinlichkeit des Quantenoszillators zu dem Ergebnis [vgl. Gl. (8 b)], daß ein einzelner räumlicher Quantenoszillator im untersten Quantenzustand annähernd ebenso stark zerstreut wie ein klassischer Oszillator. Wegen der oben (§ 4) besprochenen Unsicherheit in der Wahl des Mittelwertes der Quantenzahlen ist ein genauerer Vergleich zurzeit nicht möglich.

Wenn die Schwingungszahl $\nu$ der auffallenden Welle *mit einer der Schwingungszahlen* $\nu_0$ der möglichen Quantenübergänge des Atoms nahezu oder gar vollständig *übereinstimmt*, wird die Zerstreuung sehr groß, wenigstens wenn man die klassischen Formeln vollständig in die Quantentheorie übernimmt; außerdem aber kann eine Welle $\nu_0$ wahre Quantenübergänge erzeugen, wie u. a. aus Untersuchungen der Resonanzstrahlung hervorgeht[28]). Mithin setzt sich die bei Absorptionsmessungen beobachtete Lichtschwächung aus Quantenabsorption und aus zerstreuter Energie zusammen[29]). Trotzdem scheint es uns berechtigt, so wie in § 5 bei der Ableitung der Beziehungen (4) die von $N$ Quantenatomen bei vollständigen Übergängen aufgenommene Energie (Gl. 3c) $N_i\, h\, \nu_0\, b_{ik}\, u_{\nu_0}$ zu vergleichen mit der Gesamtschwächung $\frac{\Re\, \pi\, e^2}{m} u_{\nu_0}$ die $\Re$ Oszillatoren auf einfallende Strahlung ausüben; denn man kann sich begrifflich bei den Atomen auf den Fall der reinen Quantenabsorption unter Vernachlässigung der Zerstreuung beschränken. Die Berechtigung hierzu ergibt sich korrespondenzmäßig besonders deutlich durch den von *M. Planck*[30]) geführten Beweis, daß die *Einstein*sche Energiebilanz der Ein- und Ausstrahlung eines Atoms bei vollständigen Quantenübergängen *im Gebiete hoher Quantenzahlen* formal genau in die klassische Energiebilanz der Ein- und Ausstrahlung für Oszillatoren übergeht. Man muß sich also darüber klar sein: beim Quantenatom sind die Vorgänge der Zerstreuung einerseits und die der Quantenabsorption und -emission andrerseits zwei vorläufig scheinbar wesensverschiedene getrennte Prozesse, beim klassischen Oszillator dagegen sind die entsprechenden Vorgänge ununterscheidbar, sie sind gleichsam zu einem einheitlichen Prozeß verschmolzen.

Aus den Beziehungen (4) und aus der oben formulierten Annahme, daß $N$ Quantenatome ebenso stark wie $\Re$ Oszillatoren eine Welle $\nu$ zerstreuen, folgt, daß der *gesamte Betrag der Zerstreuung eines ausgedehnten*, $\nu_0$ umfassenden *Spektralbereichs* — bei Vernachlässigung der Quantenabsorption — wiederum denselben Wert $N_i\, h\, \nu_0\, b_{ik}\, u_{\nu_0}$ besitzt, wie der Betrag der bei Quantenübergängen — unter Vernachlässigung der Zerstreuung — aufgenommenen Energie. Zwar geht aus dieser Überlegung nicht hervor, wie sich die *beobachtete Absorption* aus Zerstreuung und aus Quantenübergängen zusammensetzt und wie man in diesem allgemeinen Fall aus der beobachteten Absorption die Wahrscheinlichkeitsfaktoren zu berechnen hat. Bedeutungsvoll ist es aber jedenfalls, daß die Messungen der Absorption zu ähnlichen Werten von $\Re$, also auch

---

[26]) Die Anwendung der Beziehung (4) auf den Brechungsquotienten bedeutet implicite, daß die Rayleighsche Gl. (12) für den Zusammenhang zwischen zerstreuter Energie und Brechungsvermögen auch in der Quantentheorie gültig bleibt.

[27]) Vgl. *N. Bohr*, Abh. über Atombau S. 139; Zs. f. Phys. *13*, 162, 1923; *R. Ladenburg*, Zs. f. Phys. *4*, 451, 1921.

[28]) Vgl. bes. *R. J. Strutt*, Proc. Roy. Soc. (A) *96*, 272, 1919; *Chr. Füchtbauer*, Phys. Zs. *21*, 635, 1920, sowie *N. Bohr*, Zs. f. Phys. *2*, 437, 1920; *O. Stern* u. *M. Volmer*, Zs. f. wiss. Phot. *19*, 275, 1920; *J. Franck*, Zs. f. Phys. *9*, 260, 1922; *G. Cario*, Zs. f. Phys. *10*, 185, 1922.

[29]) Nach *Bohr* (a. a. O.) beruht die beobachtete Absorption „hauptsächlich" auf einer durch Zerstreuung bedingten Schwächung. Diese Zerstreuung an den Stellen $\nu_0$ ist wohl mit dem von *Bohr* früher als „unvollständiger Übergang" bezeichneten Prozeß (Abh. über Atombau S. 18 u. 140) zu identifizieren.

[30]) Theorie der Wärmestrahlung, 4. Aufl., § 158.

von $a_{ki}\frac{g_k}{g_i}$ führen, wie die der Dispersion[31]). Dies würde man ohne weiteres verstehen, falls die beobachtete Absorption vollständig auf Zerstreuung beruht.

Eine bestimmte Vorstellung über das Zustandekommen kohärenter sekundärer Wellenzüge bei Quantenatomen hat kürzlich *C. G. Darwin*[32]) bei einem Versuch der quantentheoretischen Deutung der Dispersionserscheinungen entwickelt. Er nimmt an, daß die Atome unter dem Einfluß der Welle $\nu$ eine gewisse Wahrscheinlichkeit gewinnen, tatsächlich einen Quantenübergang zu vollziehen, und daß sie bei ihrer Rückkehr in den Normalzustand die für diesen Übergang charakteristische Schwingungszahl $\nu_0$ aussenden. Trotzdem soll diese Welle $\nu_0$ in bestimmter Phasenbeziehung zur auffallenden Welle $\nu$ stehen, und durch statistische Wirkung vieler Atome soll die Sekundärwelle $\nu$ zustandekommen, die durch Interferenz mit der Primärwelle deren Fortpflanzungsgeschwindigkeit ändert. Tatsächlich stimmt die von *Darwin* so gefundene Frequenzabhängigkeit der Amplitude der Sekundärwelle genau mit der klassischen Form überein. Daneben ergibt sich durch Vergleich mit der klassischen Formel eine Beziehung zwischen der Zahl $\mathfrak{N}$ der klassischen Oszillatoren und der Wahrscheinlichkeit des Ansprechens der Atome auf die Welle $\nu$. Man könnte dies Ergebnis wenigstens formal mit den hier entwickelten Überlegungen vereinen, indem man annimmt, daß das Ansprechen der Atome durch den Wahrscheinlichkeitsfaktor $a_{ki}$ der spontanen Übergänge und das Verhältnis der statistischen Gewichte $\frac{g_k}{g_i}$ bestimmt ist. Durch geeignete Wahl des Proportionalitätsfaktors würde sich dann neben der richtigen Frequenzabhängigkeit auch die nach unserer Ansicht maßgebende Beziehung (4) zwischen $\mathfrak{N}$ und $N$ ergeben. Begrifflich ist der Zusammenhang zwischen der Stärke des Ansprechens der Atome auf die Welle $\nu$ und dem Wahrscheinlichkeitsfaktor $a_{ki}$, d. h. korrespondenzmäßig der Amplitude der mit $\nu_0$ korrespondierenden harmonischen Komponente, gerade bei unserer Auffassung unbedingt zu erwarten. Andererseits läßt jedoch diese Modifikation der Darwinschen Rechnung die Frage offen, wie die Quantenatome unter dem Einfluß einer Welle $\nu$, auch beliebig geringer Amplitude, zur Aussendung einer mit ihr in fester Phasenbeziehung stehenden Welle $\nu_0$ veranlaßt werden; jedenfalls ist dieser Prozeß nur mit den Grundpostulaten vereinbar, wenn er nicht mit einem vollständigen Quantenübergang verbunden ist[33]). Die wesentliche Schwierigkeit des Problems, die Aussendung kohaerenter Sekundärwellen zu erklären, ist also auch bei dieser Auffassung keineswegs behoben, sondern nur etwas verschoben und vielleicht etwas schärfer präzisiert.

7. Enthält das Quantenatom *nicht nur ein, sondern $p$ lockere Elektronen der gleichen Bindung* (gleiches $\nu_0$), so ist als klassisches Modell für den Zerstreuungsvorgang im optischen Gebiet eine Gesamtheit von $\mathfrak{N}p$ Oszillatoren zu wählen, wobei je $p$ Oszillatoren eine (im Vergleich zur Wellenlänge $\lambda$) eng zusammenliegende Untergruppe bilden. Dabei sind wieder die Oszillatoren in der früher angegebenen Weise auf die Raumpunkte, an denen sich die $N.p$ Elektronen befinden, aufgeteilt zu denken. Für den Brechungsquotienten $n$ außerhalb der engeren Umgebung von $\nu_0$ ergibt sich dann der Ausdruck:

$$n^2-1=\frac{\mathfrak{N}\,p\,\pi\,e^2}{m}\cdot\frac{1}{\pi^2(\nu_0^2-\nu^2)} \qquad (10a$$

während im Nenner der Rayleighschen Zerstreuungsformel (12) $N$ stehen bleibt[34]). Auch hier ist die Beziehung (4) zwischen $\mathfrak{N}$ und $N_i$ unverändert — also mit $\mathfrak{N}$ auf der linken Seite — beizubehalten, da bei den Quantenübergängen, die der ursprünglichen Ableitung dieser Beziehung zugrunde liegen, stets nur eins der $p$ Elektronen übergeht. Der Betrag der Zerstreuung (11) ist in diesem Falle wegen der Phasenübereinstimmung der eng zusammenliegenden $p$ Elektronen $p^2$ mal so groß als bei einem einzelnen Elektron.

Der Ausdruck $\frac{\mathfrak{N}\,\pi\,e^2}{m}$ kommt in der klassischen Dispersionstheorie so häufig vor, daß man ihn seit *Voigt* mit einem Buchstaben bezeichnet und $\frac{4\,\pi\,\mathfrak{N}\,e^2}{m}=\varrho$ schreibt. Die Bestimmung des Wertes von $\varrho$ ist das wesentliche Ergebnis der Messungen der Dispersion und Absorption. Man erhält bei Untersuchung dieser Erscheinungen in der Umgebung der verschiedenen Serienlinien einer Substanz recht verschiedene Werte von $\varrho$ und deutete sie früher klassisch durch verschiedene Werte von $\mathfrak{N}$, die mit der Zahl der Moleküle pro Volumeneinheit $N$[35]) *i. a.* nicht übereinstimmen, während man für $\frac{e^2}{m}$ meist den universalen Wert des Elektrons einsetzte; aus den Messungen der normalen Dispersion fern von den Eigenschwingungen hat man umgekehrt, bei

[31]) Vgl. bes. die Untersuchungen an den *D*-Linien *von Füchtbauer* u. *Schell*, Verh. d. D. Phys. Ges. *15*, 974, 1913; *Füchtbauer*, Phys. Zs. *23*, 73, 1922, über Absorption, und von *Ladenburg* u. *Minkowski*, Zs. f. Phys. *6*, 153, 1921; *Minkowski*, Phys. Zs. *23*, 69, 1922, über Dispersion; ferner die Messungen an den höheren *Cs*-Linien von *Füchtbauer-Hofmann*, Ann. d. Phys. *43*, 96, 1914 (Absorption), und *D. S. Rogestwensky*, Trans. opt. Inst. Petrograd *II*, Nr. 13, 1921, spez. S. 36 (Dispersion).

[32]) Nature *110*, 841, 1922.

[33]) Vgl. *Bohrs* Bemerkungen zu *Darwins* Überlegungen (Zs. f. Phys. *13*, 163, 1923).

[34]) Vgl. *A. Sommerfeld*, Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl., S. 650/1.

[35]) Bei unerregten Atomen ist die Molekülzahl $N$ von der Zahl $N_i$ praktisch im allgemeinen nicht zu unterscheiden.

Identifikation von $\mathfrak{N}$ mit $N$, häufig für die spezifische Ladung $\frac{e}{m}$ des Oszillators Werte gefunden, die von dem bekannten Wert bei den Kathodenstrahlen und dem normalen Zeemaneffekt $\left(\frac{e}{mc} = 1{,}77 \cdot 10^7\right)$ abweichen. Diese Diskrepanz hat man verschiedentlich versucht, durch die Bindungsanisotropie der Elektronen im benutzten Molekülmodell auf klassischem Wege zu deuten[36]). Der wesentliche Unterschied der hier dargestellten quantentheoretischen Deutung gegenüber der klassischen Auffassung besteht darin, daß man die Größe $\varrho$ in anderer Weise zerlegt[37]), nämlich in das Produkt aus der Molekülzahl $N_i$ und der Wahrscheinlichkeit für die Quantenübergänge.

*8.* Hiermit kommen wir zum *Vergleich* der gewonnenen *theoretischen Ergebnisse mit dem Experiment.* Wir müssen dabei unterscheiden zwischen den Messungen in unmittelbarer Nähe einer Absorptionslinie, die im wesentlichen durch die Werte der Wahrscheinlichkeitsfaktoren des betreffenden Quantenüberganges allein bestimmt sind, und den Messungen des Brechungsquotienten oder der Zerstreuung in größerer Entfernung von einer Absorptionslinie, wo sich die Wirkungen der verschiedenen Übergänge überlagern.

Die genauesten Untersuchungen der ersteren Erscheinungsgruppe sind bisher an den Absorptionslinien der Alkalidämpfe ausgeführt. Aus der anomalen magnetischen Drehung der Polarisationsebene („Magnetorotation") in der Umgebung der *D*-Linien bei genau bekannter Temperatur der homogenen Na-Dampfschicht folgt[38]), daß

$$\mathfrak{N}_{D_1} + \mathfrak{N}_{D_2} = N; \qquad \mathfrak{N}_{D_1} : \mathfrak{N}_{D_2} = 1 : 2$$

also

$$\mathfrak{N}_{D_2} = \frac{2}{3} N; \qquad \mathfrak{N}_{D_1} = \frac{1}{3} N$$

ist, wenn $N$ die Zahl der Natriummoleküle im ccm bedeutet. Zu annähernd dem gleichen Ergebnis führen Versuche an der 1. Linie der Cäsiumhauptserie, wenn man *Füchtbauers* Absorptionsmessungen mit *Roschdestwenskys* Dispersionsmessungen kombiniert[39]). Auf Grund der Beziehungen (4) zwischen $\mathfrak{N}$ und $N$ ergibt sich hieraus für die intensivere Komponente (2) der betreffenden Linie der Wert des Wahrscheinlichkeitsfaktors der spontanen Übergänge zu

$$(a_{ki})_2 = 2\,\frac{g_i}{g_{k_2}}\,\frac{1}{\tau},$$

wobei wie oben $\tau = \frac{3\,m\,c^3}{8\,\pi^2\,e^2\nu_0^2}$ die Abklingungszeit eines klassischen Oszillators ist. Für die schwächere Komponente (1) folgt:

$$(a_{ki})_1 = \frac{g_i}{g_{k_1}}\,\frac{1}{\tau}.$$

Schätzt man die Gewichtsverhältnisse aus der Anzahl der „magnetischen Niveaus", in die der Anfangs- und Endzustand der beiden Komponenten bei ihrem anomalen Zeemaneffekt aufspalten[40]), so erhält man:

$$\frac{(g_k)_2}{g_i} = 2\,; \quad \frac{(g_k)_1}{g_i} = 1,$$

und daher für jede der beiden Komponenten:

$$a_{ki} = \frac{1}{\tau}.$$

Mit anderen Worten: der Natriumdampf und vermutlich auch die Dämpfe der anderen Alkalimetalle besitzen im 1. Anregungs- (dem „Resonanz"-) Zustand annähernd die gleiche Übergangswahrscheinlichkeit, wie ein Oszillator beim Übergang aus dem 1. in den 0. Quantenzustand (s. Gl. [2a] mit $n = 0$).

Ein ähnliches Ergebnis läßt sich aus dem Bohrschen Modell für den Resonanzzustand des Wasserstoffatoms (1. Linie der Lymanserie) korrespondenzmäßig errechnen (vgl. S. 595). Diese größenordnungsmäßige Übereinstimmung hängt vielleicht damit zusammen, daß die Wasserstoff- und die Alkaliatome, die je 1 Valenzelektron haben, im Resonanzzustand eine einzige Übergangsmöglichkeit besitzen, gerade wie ein Oszillator, so daß der Wahrscheinlichkeitsfaktor der spontanen Übergänge $a_{ki}$ gleich der Gesamtzerfallswahrscheinlichkeit $a_k$ des betreffenden Zustandes ist.

Die vorliegenden Versuche an höheren Linien der Alkalihauptserie ergeben eine bedeutende Abnahme der $\mathfrak{N}$-Werte mit steigender Gliednummer[41]). Quantentheoretisch muß man hieraus nach Gleichung (4c) auf eine entsprechende Abnahme des Produktes $\frac{g_k}{g_i}\,\frac{m\,c^3}{8\,\pi^2\,e^2\,\nu_0^2} \cdot a_{ki}$ und daher von $a_{ki}$ selbst schließen. Da nämlich $\frac{g_k}{g_i}$ mit wachsender Gliednummer in der Serie wohl stets zunimmt oder konstant bleibt, andererseits der Faktor $\frac{m\,c^3}{8\,\pi^2\,e^2\,\nu_0^2}$, wegen des Anwachsens von $\nu_0$, zwar abnimmt — jedoch nicht genügend stark, um die bedeutende Abnahme der $\mathfrak{N}$-Werte zu erklären —, so folgt, daß die Übergangswahrscheinlichkeit $a_{ki}$ mit steigender Gliednummer beträchtlich sinken muß. Wir bringen dies damit in Zusammenhang, daß einerseits die *Gesamtzer-*

[36]) *P. Debye*, Sitzungsberichte der Kgl. Bayr. Akad. München, Jan. 1915; *A. Sommerfeld*, Ann. d. Phys. *53*, 497, 1917.

[37]) Eine formal ähnliche Zerlegung auf klassischer Grundlage siehe bei *Cl. Schaefer*, Ann. d. Phys. *32*, 883, 1910.

[38]) Vgl. *R. Ladenburg* u. *R. Minkowski*, Zs. f. Phys. *6*, 153, 1921; *R. Minkowski*, Ann. d. Phys. *66*, 206, 1921.

[39]) *D. S. Rogestwensky*, Trans. of the Opt. Inst. Petrograd *II*, Nr. 13, S. 39, 1921; *Chr. Füchtbauer* u. *G. Joos*, Phys. Zs. *23*, 73, 1922.

[40]) Vgl. *A. Sommerfeld*, Atombau u. Spektrallinien, 3. Aufl., 484, 1922.

[41]) *P. V. Bevan*, Proc. Roy. Soc. *84*, 209, 1910; *85*, 58, 1911; *Chr. Füchtbauer* u. *W. Hofmann*, Ann. d. Phys. *43*, 96, 1914; *D. S. Rogestwensky* a. a. O. (Anm. 31).

*fallswahrscheinlichkeit* $a_k$ eines bestimmten Quantenzustandes mit wachsender Hauptquantenzahl innerhalb einer Serie *jedenfalls nicht wächst* — beim Wasserstoff (vgl. das Folgende) ergibt die explizite Berechnung der $a_{ki}$ sogar eine merkliche Abnahme der $a_k$-Werte —, und daß andererseits die Anzahl der aus einem höheren Anfangszustand überhaupt möglichen Übergänge mit zunehmender Hauptquantenzahl ansteigt, so daß auf den einzelnen betrachteten Übergang nur ein Bruchteil der Gesamtzerfallswahrscheinlichkeit entfällt (vgl. Fig. 1, die die Quantenzustände und Übergangsmöglichkeiten beim ungestörten relativistischen Wasserstoffatom schematisch darstellt).

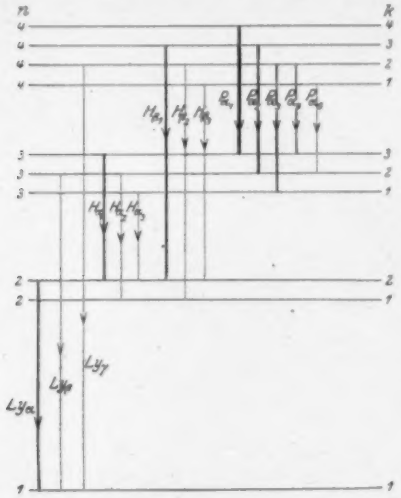



Fig. 1. Quantenübergänge des ungestörten Wasserstoffatoms.
$n$ = Hauptquantenzahl,
$k$ = Nebenquantenzahl (azimutale Quantenzahl)
$Ly_\alpha$, $Ly_\beta$, $Ly_\gamma$ = Linien der Lymanserie
$H_\alpha$, $H_\beta$ = Linien der Balmerserie
$P_\alpha$ = erste Linie der Paschenserie.

Diese Übergänge aus den höheren Quantenzuständen eines Atoms in den Grundzustand der Serie sind also viel seltener als der Übergang aus dem Resonanzzustand. Das Atom ist daher hinsichtlich *dieser* Übergänge *nicht* zu vergleichen mit einem Quantenoszillator beim Übergang in den untersten Quantenzustand; oder anders ausgedrückt: der Ersatzoszillator, mit dem wir das Atom in diesem Falle vergleichen können, besitzt eine gegen den normalen Wert stark verkleinerte Amplitude des elektrischen Moments.

Ein quantitativer Vergleich zwischen den genannten Versuchen und der Theorie läßt sich erst ziehen, wenn die Quantenzustände genau bekannt und die Übergangswahrscheinlichkeiten wenigstens annähernd korrespondenzmäßig berechenbar sind.

Dies ist bisher lediglich beim Wasserstoffatom möglich. Hier liegen nur Untersuchungen über das ungefähre Verhältnis der Dispersion und Magnetorotation für $H_\alpha : H_\beta$ bei starker elektrischer Erregung des Wasserstoffs vor[42]). Da die Effekte an der blaugrünen Linie $H_\beta$ sehr klein sind, konnte aus den Versuchen nur geschlossen werden, daß das Verhältnis $\frac{\Re_\alpha}{\Re_\beta}$ annähernd 4,5 war (die äußersten Werte lagen zwischen 3 und 6). Andererseits lassen sich die Quantengewichte sowie die $a_{ki}$-Werte für die verschiedenen Quantenübergänge der relativistischen Keplerellipse des Wasserstoffatoms korrespondenzmäßig nach der von *Kramers* angegebenen Methode annähernd berechnen. Zählt man die Werte von

$$\frac{\Re}{N_i} = \frac{g_k}{g_i}\, a_{ki}\, \frac{m c^3}{8 \pi^2 e^2 \nu_0^2}$$

für die einzelnen Feinstrukturkomponenten der zu vergleichenden Linien des ungestörten relativistischen Wasserstoffatoms zusammen[43]) (vgl. Fig. 1), so erhält man für das experimentell bestimmte Verhältnis $\frac{\Re_\alpha}{\Re_\beta}$ den Wert 7,1. Beim Vergleich mit dem experimentellen Wert (4,5) ist folgendes zu bedenken: erstens wird der Wahrscheinlichkeitsfaktor für die Komponenten von $H_\alpha$ durch die Berechnungsart überschätzt, der von $H_\beta$ unterschätzt[44]), so daß der berechnete Wert 7,1 etwas zu groß ausfallen muß. Zweitens müßten bei einer genaueren Berechnung die elektrischen Felder der Entladung und der erzeugten Ionen in Rechnung gesetzt werden. Unter Berücksichtigung der durch den symmetrischen Starkeffekt entstehenden Aufspaltung der Wasserstofflinien führt eine analoge Rechnung für das Verhältnis $\frac{\Re_\alpha}{\Re_\beta}$ der aus der Verschmelzung der Komponenten entstehenden Linien zu dem Werte:

$$\frac{\Re_\alpha}{\Re_\beta} = 6{,}2$$

der dem gemessenen Wert noch etwas näher liegt.

Berechnet man auf dieselbe Weise die $a_{ki}$ Werte für die Lyman-$\alpha$ und -$\beta$-Linie, die den Übergängen $2_2 \to 1_1$ und $3_2 \to 1_1$ entsprechen[45]), so ergibt sich $\frac{\Re}{N_i} = 1{,}17$ bzw. 0,20, also

$$\left(\frac{\Re_\alpha}{\Re_\beta}\right)_{Ly} = 5{,}95.$$

Für $Ly_\alpha$ folgt

[42]) *R. Ladenburg*, Ann. d. Phys. (4) *38*, 249, 1912. Neue Versuche hierüber befinden sich in Vorbereitung.
[43]) Da hier die Komponenten je zu einer einzigen stark verbreiterten Linie verschmolzen sind und die Messung in einer im Vergleich zum Abstand der Komponenten großen Entfernung stattfindet.
[44]) Vgl. *Kramers* a. a. O. S. 99.
[45]) Ein Quantenzustand mit der Hauptquantenzahl $n$ und der Nebenquantenzahl $k$ wird hierbei nach *Bohr* durch das Symbol $n_k$ bezeichnet (vgl. Artikel *Coster*).

$$a_{ki}\frac{g_k}{g_i}=\frac{3{,}52}{\tau}\,;\qquad a_{ki}=\frac{1{,}76}{\tau}\,,$$

also, wie S. 593 erwähnt, der Größenordnung nach der Wert für den Oszillator beim Übergang aus dem 1. in den 0. Quantenzustand.

Zählt man die Wahrscheinlichkeitsfaktoren für die verschiedenen Übergänge aus einem bestimmten Zustand zusammen, so ergibt sich die oben erwähnte Gesamtzerfallswahrscheinlichkeit $a_k$ [vgl. Gl (9)], die reziproke Verweilzeit des Atoms in diesem Zustand. So findet man z. B. für die Zustände $2_2$, $3_2$, $4_2$, daß die $a_k$-Werte abnehmen im Verhältnis 1 : 0,27 : 0,08, ein Resultat, das wir auf S. 594 bereits verwendet haben.

Bei der Bewertung der vorangehenden Ergebnisse ist zu beachten, daß die angegebenen Wahrscheinlichkeitsfaktoren $a$ vorläufig mit der Unsicherheit der Mittelwertsbildung und der Extrapolation auf kleine Quantenzahlen (vgl. § 4) behaftet sind. Deshalb wird hier auch von einem Vergleich der berechneten absoluten Werte mit den aus *W. Wiens*[45a]) bekannten Versuchen an Kanalstrahlen ableitbaren Verweilzeiten abgesehen.

*9.* Bezüglich der Erscheinungen der *normalen Dispersion* und ihrer Deutung im Sinne der Bohrschen Atomtheorie wollen wir uns hier auf die einatomigen Gase, und zwar auf die Edelgase (He, Ne, A, Kr und Xe) beschränken, da bei ihnen die Linien der Absorptionsserie, d. h. die $\nu_0$-Werte, wenigstens zum Teil bekannt sind[46]). Sie liegen weit im Ultraviolett, während der Brechungsquotient im Sichtbaren oder langwelligen Ultraviolett beobachtet wird. Infolgedessen führt die Entwicklung der klassischen Dispersionsformeln mit mehreren Eigenfrequenzen und $p$ Elektronen gleicher Bindung im Atom auf die Darstellung:

$$n^2=1+\sum_s\frac{p\,e^2}{\pi\,m}\,\frac{\mathfrak{N}_s}{\nu_s^2}+\nu^2\sum_s\frac{p\,e^2}{\pi\,m}\,\frac{\mathfrak{N}_s}{\nu_s^4}+\ldots.$$

Da hier die Quadrate der Eigenschwingungszahlen im Nenner auftreten, haben die am lockersten gebundenen Elektronen der äußersten Gruppen den größten Einfluß auf den Brechungsquotienten. Streng genommen müßten die verschiedenen Linien der Absorptionsserien der unerregten Atome berücksichtigt werden. Vollständig bekannt sind jedoch nur die Werte der Absorptionsserie des He auf Grund der neueren Untersuchungen *Lymans*[47]). Bei den anderen Edelgasen kann man aus den Anregungs- und Ionisierungsspannungen[48]) sowie aus den Röntgentermen[49]) nur die langwelligsten Linien und die Grenzen $\nu_\infty$ der Serien berechnen. Außer den Frequenzen aber sind, wie obige Formel lehrt, auch die $\mathfrak{N}_s$-Werte, d. h. nach der quantentheoretischen Deutung [Gl. (4)] die zurzeit unbekannten Quantengewichte und Wahrscheinlichkeitsfaktoren der den Eigenfrequenzen entsprechenden Quantenübergänge für den Brechungsquotienten maßgebend; erst bei Kenntnis der einzelnen Elektronenbahnen sind diese Größen berechenbar. Ein exakter Vergleich der Meßergebnisse mit der Theorie ist deshalb heute nicht möglich. Immerhin kann man versuchen, auf folgende Weise die Größenordnung der Wahrscheinlichkeitsfaktoren abzuschätzen: Für sichtbares Licht folgt unter Vernachlässigung der Dispersion:

$$(n^2-1)_{\lambda=\infty}=\frac{p\,e^2}{\pi\,m}\left(\frac{\mathfrak{N}_1}{\nu_1^2}+\frac{\mathfrak{N}_2}{\nu_2^2}+\ldots\right)+\frac{p'\,e^2}{\pi\,m}\left(\frac{\mathfrak{N}_1'}{\nu_1'^2}+\frac{\mathfrak{N}_2'}{\nu_2'^2}+\ldots\right)+\ldots$$

Dabei bedeutet $p$ die Anzahl gleich stark gebundener Elektronen einer Gruppe im Atom mit den Absorptionslinien $\nu_1$, $\nu_2$, ..., denen im klassischen Modell $\mathfrak{N}_1$ Oszillatoren mit der Eigenschwingungszahl $\nu_1$, $\mathfrak{N}_2$ Oszillatoren mit der Eigenschwingungszahl $\nu_2$ usw. zugeordnet sind. Die analoge Bedeutung haben die Größen $p'$, $\nu_1'$, $\nu_2'$, ..., $\mathfrak{N}_1'$, $\mathfrak{N}_2'$, ... für eine andere Gruppe gleich stark gebundener Elektronen.

Beim He hat man $p=2$, $p'=0$ zu setzen. Beschränkt man sich ferner vorläufig, unter der Voraussetzung, daß $\mathfrak{N}_2$ und alle folgenden $\mathfrak{N}_i$ klein gegen $\mathfrak{N}_1$ sind, auf die erste Linie $\nu_1=5{,}15\cdot10^{15}$ der Absorptionsserie $0,5\ S-m\,P$, so liefert der beobachtete Wert[50]) von $(n^2-1)_{\lambda=\infty}=6{,}9\cdot10^{-5}$ für $\mathfrak{N}_1$ den Betrag $1{,}1\cdot10^{19}$, also für $\frac{\mathfrak{N}_1}{N_i}=\frac{g_k}{g_i}\,a_{ki}\,\frac{\tau}{3}$ den Wert 0,4, also wieder der Größenordnung nach in Übereinstimmung mit dem entsprechenden Wert eines Oszillators beim untersten Quantenübergang. Berücksichtigt man auch die höheren Serienlinien unter der Annahme, daß ihre $\mathfrak{N}$-Werte wesentlich kleiner sind als der der ersten Linie, so wird der Wert von $\frac{\mathfrak{N}_1}{N_i}$ für die erste Linie etwas niedriger.

Beim Neon liegen die Verhältnisse wesentlich komplizierter, weil hier zu den $p=4$ lockersten $2_2$-Elektronen nach *Bohr* noch $p'=4$ etwa doppelt so fest gebundene $2_1$-Elektronen hinzukommen, die den Wert des Brechungsquotienten merklich beeinflussen; vielleicht haben auch noch die 2 „innersten" $1_1$-Elektronen einen gewissen Einfluß. Für die $2_2$-Gruppe ergibt sich die Grenze der Absorptionsserie aus der Ionisierungsspannung (22,2 Volt) zu $\nu_\infty=5{,}39\cdot10^{15}$. Für die erste Linie dieser Serie kann man wohl gemäß der von *Hertz* gemessenen ersten Anregungsstufe (17,35 Volt) $\nu_1=4{,}22\cdot10^{15}$ setzen. Berücksichtigt man nur diese erste Absorptionslinie

[45a]) *W. Wien*, Ann. d. Phys. *60*, 597, 1919; *66*, 229, 1921; *70*, 1, 1923.

[46]) Dies ist bei Molekülen bisher nicht der Fall.

[47]) *Th. Lyman*, Science *167*, 1922, s. a. *J. Franck*, Ztschr. f. Phys. *11*, 155, 1922.

[48]) *G. Hertz*, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) *3*, 45, 1923.

[49]) *N. Bohr* u. *D. Coster*, Ztschr. f. Phys. *12*, 342, 1923.

[50]) *C.* u. *M. Cuthbertson*, Proc. Roy. Soc. (A) *84*, 13, 1911; *John Koch*, Arkiv för Math., Astr. och Fysik *9*, Nr. 6, 1913.

dieser Serie, so liefert der beobachtete Wert $1{,}33 \cdot 10^{-4}$ von $(n^2-1)_{\lambda=\infty}$ analog wie oben:

$$\mathfrak{R}_1 = 0{,}785 \cdot 10^{19}$$
$$\frac{\mathfrak{R}_1}{N_i} = 0{,}27.$$

Ist der Wert $\mathfrak{R}_1'$ der Vierergruppe der fester gebundenen $2_I$-Elektronen von derselben Größenordnung wie $\mathfrak{R}_1$, so beeinflußt auch sie den Brechungsquotienten. Die Grenze der dieser Gruppe zugehörigen Absorptionsserie folgt aus dem $L_I$-Term nach *Bohr* und *Coster* zu $\nu'_\infty = 10{,}4 \cdot 10^{15}$. Bei Berücksichtigung der ersten Linie dieser Serie (die etwa bei $\nu_1' \sim 8 \cdot 10^{15}$ angenommen werde) würde sich für den Mittelwert $\overline{\mathfrak{R}_1}$ von $\mathfrak{R}_1$ und $\mathfrak{R}_1'$ $0{,}575 \cdot 10^{19}$ ergeben und damit

$$\frac{\overline{\mathfrak{R}_1}}{N_i} = 0{,}21.$$

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Argon, wo die lockerste Elektronengruppe die Vierergruppe der $3_2$-Elektronen ist. Die Grenze der Absorptionsserie, die dieser Gruppe zugehört, ist $\nu_\infty = 3{,}89 \cdot 10^{15}$. Aus der niedrigsten von *Hertz* gemessenen Anregungsspannung (12,25 Volt) folgt $\nu_1 = 2{,}98 \cdot 10^{15}$ und damit aus dem gemessenen Wert $(n^2-1)_{\lambda=\infty} = 5{,}58 \cdot 10^{-4}$:

$$\frac{\mathfrak{R}_1}{N_i} = 0{,}57.$$

Die Berücksichtigung der fester gebundenen $3_1$-Elektronen würde, wenn der ihnen entsprechende Wert $\mathfrak{R}_1'$ von gleicher Größenordnung wie $\mathfrak{R}_1$ ist, für den Mittelwert $\frac{\overline{\mathfrak{R}_1}}{N_i}$ wieder zu einem etwas kleineren Werte führen.

Bei Kr und Xe hat $(n^2-1)_{\lambda=\infty}$ noch höhere Werte ($8{,}35 \cdot 10^{-4}$ und $13{,}6 \cdot 10^{-4}$) als bei den vorangehenden Edelgasen. Abgesehen von der schwächeren Bindung der lockersten Elektronengruppen spricht hier vermutlich der Umstand mit, daß mit steigender Atomnummer auch die tiefer innen liegenden Elektronengruppen allmählich den Brechungsquotienten zu beeinflussen beginnen; denn aus den Röntgentermen kann man entnehmen, daß das Verhältnis ihrer Bindung zur Bindung der lockersten Gruppe immer mehr abnimmt.

Die aus der Beobachtung erschlossenen Werte von $\frac{\mathfrak{R}}{N}$ zeigen also, daß die Edelgasatome auf äußere Wellen annähernd ebenso stark reagieren wie Quantenoszillatoren. Die Unterschiede der Werte von $\frac{\mathfrak{R}}{N}$ für die einzelnen Atome weisen jedoch deutlich darauf hin, daß hier die spezifischen Eigenschaften der Atome ($a_{ki}$ und $\frac{g_k}{g_i}$) sich bemerkbar machen.

*10.* Schließlich wollen wir unsere quantentheoretische Deutung der *Zerstreuungserscheinungen* auf das Gebiet *der Röntgenstrahlen* anwenden. Die unmittelbar beobachtbaren Interferenzen und Beugungsspektra der raumgitterartig angeordneten Kristallatome dienten uns oben bereits als experimentelle Unterlage für die Annahme, daß die Atome ähnlich wie klassische Oszillatoren allgemein unter dem Einfluß einer äußeren Welle $\nu$ interferenzfähige Wellenzüge aussenden. Auf Grund der Beziehungen (4) und der Überlegungen des § 6 müssen wir erwarten, daß die Stärke der auf diese Weise zerstreuten Energie, d. h. das Reflexionsvermögen verschiedener Kristalle[51]), wesentlich beeinflußt wird durch die Wahrscheinlichkeit der verschiedenen möglichen Quantenübergänge der Kristallatome. Dieser Zusammenhang ist daher bei der Deutung der experimentellen Ergebnisse zu berücksichtigen, bei denen man durch Vergleich mit der rein klassisch berechneten Reflexion versucht hat, Schlüsse auf die Anordnung der Elektronen im Atom zu ziehen[52]).

Besonders wertvoll für die hier dargelegte Auffassung der Zerstreuungserscheinungen ist die kürzlich aufgefundene[53]), besonders starke „selektive Reflexion" an den Stellen $\nu_0$ der möglichen Quantenübergänge der Kristallatome selbst. Sie scheint zu beweisen, daß die von der klassischen Theorie geforderte Frequenzabhängigkeit der Zerstreuung wenigstens qualitativ auch auf die Umgebung der $\nu_0$-Werte selbst tatsächlich anwendbar ist (vgl. § 6 S. 591).

Gewisse allgemeine Schlüsse lassen sich bereits jetzt aus den Beobachtungen der Zerstreuung der Röntgenstrahlen an amorphen Körpern von niedrigem Atomgewicht ziehen. Bei der Anwendung der klassischen Formel (11) für $Z_{kl}^{\nu}$ auf den vorliegenden Fall ist zu berücksichtigen, daß von den $z$ Elektronen des Atoms je $p^{(s)}$ gleich stark gebunden sind. Deshalb ersetzen wir die Wirkung der $N$ Atome pro Volumeneinheit durch eine Summe von je $\mathfrak{R}^{(s)}\, p^{(s)}$ Oszillatoren bzw. $N\, p^{(s)}$ „Ersatzoszillatoren", von denen je $p^{(s)}$ die gleiche Eigenfrequenz $\nu_0^{(s)}$ besitzen mögen. Die Wellenlänge der auffallenden Röntgenstrahlen sei wesentlich kleiner als die Eigenwellenlängen und als der durchschnittliche gegenseitige Abstand aller $z$ Elektronen voneinander, so daß die Energiebeträge der von ihnen ausgesandten Streustrahlungen sich addieren. Dann folgt aus Gleichung (11) durch Summation über die verschiedenen Gruppen gleich stark gebundener Elektronen

$$Z_{kl}^{\nu} = \sum_s \frac{8\pi}{3} \frac{e^4}{m^2 c^3} \mathfrak{R}^{(s)} x^{(s)} p^{(s)} \cdot u_\nu \, \mathrm{d}\nu,$$

---

[51]) *W. L. Bragg, R. W. James* u. *C. H. Bosanquet*, Phil. Mag. (6) *41*, 309; *42*, 1, 1921. *B. Davis* u. *W. Stempel*, Phys. Rev. *17*, 526, 1921; *19*, 504, 1922. *E. Wagner* u. *H. Kulenkampff*, Ann. d. Phys. (4) *68*, 369, 1923.

[52]) *P. Debye* u. *P. Scherrer*, Phys. Zs. *19*, 474, 1918; *W. L. Bragg, R. W. James* u. *C. H. Bosanquet*, Phil. Mag (6) *44*, 433, 1922.

[53]) *G. L. Clark* u. *W. Duane*, Proc. Nat. Acad. *9*, 126, 131, 1923; s. a. Proc. Nat. Acad. *8*, 90, 1922; *G. Mie*, Zs. f. Phys. *15*, 55, 1923.

wobei $x^{(s)} = \frac{\mathfrak{R}^{(s)}}{N}$ ist.

Setzt man die einfallende Intensität der Primärwelle

$$c\,u_\nu\,\mathrm{d}\nu = P$$

und dividiert durch die Dichte

$$\varrho = \frac{N\,M}{L}$$

($M$ das Atomgewicht, $L$ Atomzahl pro Mol), so folgt:

$$\frac{Z^{\prime}_{kl}}{P\,\varrho} = \frac{s}{\varrho} = \frac{8\,\pi}{3}\left(\frac{e^2}{m\,c^2}\right)^2 \sum_s \left(\mathfrak{R}^{(s)}\,x^{(s)}\,p^{(s)}\right)\cdot\frac{L}{N\,M}.$$

Ersetzt man die Einzelwerte von $\mathfrak{R}^{(s)}\,x^{(s)}$ durch ihren Mittelwert $\overline{\mathfrak{R}x}$ und $\sum p^{(s)}$ durch $z$, so ergibt sich, da

$$\frac{8\,\pi}{3}\left(\frac{e^2}{m\,c^2}\right)^2 L = 0{,}402$$

ist,

$$\frac{s}{\varrho} = 0{,}402\,\frac{\overline{\mathfrak{R}x}\cdot z}{N\cdot M}$$

und daher schließlich:

$$\frac{\overline{\mathfrak{R}x}}{N} = \bar{x}^2 = \frac{s}{\varrho}\,\frac{M}{z}\,\frac{1}{0{,}402}.$$

Bekanntlich ergaben die Messungen der Röntgenzerstreuung bei niedrigem Atomgewicht einheitlich $\frac{s}{\varrho} \sim 0{,}2$ und lieferten unter der Voraussetzung $\overline{\mathfrak{R}} = N$ ($\bar{x} = 1$) den ersten Anlaß dafür, die Elektronenzahl $z$ pro Atom etwa gleich dem halben Atomgewicht und damit gleich der Atomnummer zu setzen. Von dem hier vertretenen Standpunkt aus berechnen wir aus $\frac{s}{\varrho}$ und dem jetzt bekannten Wert von $\frac{M}{z}$ das Verhältnis $\frac{\overline{\mathfrak{R}}}{N}$ und finden unter Berücksichtigung der neueren Bestimmungen von $\frac{s}{\varrho}$ aus dem Massenabsorptionskoeffizienten[54])

$$\bar{x} = \frac{\overline{\mathfrak{R}}}{N} = 0{,}9 \text{ bis } 1{,}0$$

Nach unserer quantentheoretischen Deutung sehen wir die Begründung für dieses merkwürdige Ergebnis darin, daß sich die Elektronen der betrachteten Atome hinsichtlich ihrer Fähigkeit, Röntgenstrahlen zu zerstreuen, durchschnittlich auch quantitativ wie klassische Oszillatoren bzw. wie Oszillatoren im untersten Quantenzustand verhalten (vgl. Formel 8 b). Man wird geneigt sein, diese Deutung damit in Zusammenhang zu bringen, daß die *inneren* Elektronen im allgemeinen *eine* Übergangsmöglichkeit — ins Unendliche, entsprechend der Kante des Röntgenabsorptionsspektrums — besitzen, wobei die Frequenzen, die Übergängen in die virtuellen (optischen) Bahnen oder in die unvollständige äußerste Gruppe entsprechen, von der Frequenz der Absorptionskante kaum merklich verschieden sind[55]); und die *äußersten* Elektronen verhalten sich ähnlich wie die der Edelgase (vgl. § 9) bzw. die Valenzelektronen der Alkalimetalle (vgl. § 8). Allerdings ist dies nur eine ganz oberflächliche Durchschnittsbetrachtung. Für genauere Untersuchungen werden, abgesehen von der Interferenzwirkung der Elektronen im Atom[56]), die verschiedenen Wahrscheinlichkeiten der Elektronenübergänge zu berücksichtigen sein, und es ist anzunehmen, daß sie sich besonders bei den Atomen Sc—Ni, Y—Pd, La—Pt bemerkbar machen, bei denen die *K*-, *L*-, *M*-Elektronen nicht nur an die Atomoberfläche, sondern auch in die „unvollständigen inneren" Elektronengruppen (die früher sogenannten *unvollständigen Zwischenschalen*) übergehen können. Ungeklärt bleibt hierbei allerdings die starke Abnahme der Streuung, wenn man zu hohen Frequenzen ($\lambda \lesssim 10^{-9}$ cm) übergeht. Hier scheinen diese der klassischen Einwirkung auf Oszillatoren angepaßten Betrachtungen zu versagen[57]).

*11. Zusammenfassung.* Überblicken wir das hier besprochene Gebiet der Streuung und Dispersion im ganzen, so müssen wir zugeben, daß wir zwar den eigentlichen Mechanismus nicht kennen, durch den eine auffallende Welle auf die Atome einwirkt, und daß wir die Reaktion der Atome im einzelnen nicht beschreiben können. Nicht anders ist es übrigens beim eigentlichen Quantenprozeß, sei es, daß eine äußere Welle $\nu_a$ Elektronen in höhere Quantenzustände hebt, sei es, daß bei der Rückkehr in niedere Zustände eine Welle $\nu_a$ ausgesandt wird. Jedoch glauben wir auf Grund der beobachteten Erscheinungen das Endresultat der Einwirkung einer Strahlung von der Schwingungszahl $\nu$ auf Atome als nicht wesentlich verschieden von dem Effekt ansehen zu müssen, den eine solche Welle auf klassische Oszillatoren ausübt: es entstehen sekundäre Wellenzüge von der gleichen Schwingungszahl $\nu$ in Phase mit der auffallenden Welle. Sogar die

[54]) Vgl. z. B. *Hull* u. *Rice*, Phys. Rev. *8*, 326, 1916. *C. W. Hewlett*, Phys. Rev. *17*, 284; *18*, 13, 1921. *H. Holthusen*, Phys. Zs. *20*, 5, 1919.

[55]) Die verschiedenen Linien der Absorptionsserien der meisten Elektronen im Atom sind auf einen relativ äußerst schmalen Frequenzbereich zusammengedrängt. Hierin liegt eine gewisse Begründung für den obigen Ansatz, daß die entsprechenden Oszillatoren nur *eine* Eigenfrequenz besitzen.

[56]) Unsere Voraussetzung, daß die Wellenlänge der primären Röntgenstrahlen wesentlich kleiner ist als die gegenseitigen Abstände der Elektronen im Atom, trifft streng genommen bei den zitierten Untersuchungen sicher nicht zu. Immerhin scheint der Einfluß der Interferenzwirkung der Elektronen im Atom (vgl. z. B. *P. Debye*, Ann. d. Phys. *46*, 809, 1915) praktisch bei den leichtesten Elementen und bei Wellenlängen $\lambda < 1$ Å eine für unsere Betrachtung nebensächliche Rolle zu spielen. (Vgl. z. B. *R. Glocker* und *M. Kaupp*, Ann. d. Phys. *64*, 541, 1922, und die Versuche von *G. C. Barkla* und *R. R. C. Sale*, Phil. Mag. (6) *45*, 737, 1923, über die kaum merkliche Wellenlängenabhängigkeit der Streuintensität an Filterpapier.) Bei Versuchen mit noch kleineren Wellenlängen andererseits wird die am Schlusse dieses Abschnitts erwähnte abnorme Abnahme der Streuintensität von Bedeutung.

[57]) Vgl. die neue quantentheoretische Auffassung dieser Erscheinungen von *P. Debye*, Phys. Zs. *24*, 161, 1923.

Stärke der zerstreuten Strahlung scheint häufig mit der von einem Oszillator entsandten angenähert übereinzustimmen; darauf beruht es offenbar, daß die rein klassische Rechnung in vielen Fällen auch quantitativ die Beobachtungen annähernd wiederzugeben imstande ist. Aber nicht immer! Häufig ist auch ein Versagen der klassischen Theorie, in quantitativer Beziehung wenigstens, bemerkt worden. In vorliegendem Bericht wird versucht, dieses Versagen der klassischen Betrachtung auf Grund der Bohrschen Atomtheorie korrespondenzmäßig zu deuten. Es wird nämlich gezeigt, daß der Betrag der zerstreuten Strahlungsenergie und des Brechungsvermögens, der klassisch durch die Zahl $\mathfrak{N}$ der Dispersionselektronen gemessen wird, quantentheoretisch durch die Größe der Wahrscheinlichkeit der möglichen spontanen Quantenübergänge des *wirklichen* Atoms und das Verhältnis der statistischen Quantengewichte der fraglichen Atomzustände bestimmt ist; diese Wahrscheinlichkeit ist nur in einzelnen Fällen, vor allem beim ersten Glied der Absorptionsserien, angenähert gleich der eines Oszillators beim Übergang in den tiefsten Quantenzustand und dadurch angenähert gleich dem Dämpfungsfaktor eines klassischen Oszillators. In diesem Fall stimmt die Zahl $\mathfrak{N}$ der Dispersionselektronen mit der Zahl $N$ der Atome ungefähr überein. Genau genommen muß natürlich in jedem Fall den spezifischen Eigenschaften $\left(a_{ki}, \frac{g_k}{g_i}\right)$ der betreffenden Quantenatome Rechnung getragen werden.

Bei höheren Serienlinien ist die Übergangswahrscheinlichkeit ganz wesentlich kleiner als bei einem Quantenoszillator im untersten Quantenzustand und bewirkt dadurch die viel kleineren Werte des Verhältnisses $\frac{\mathfrak{N}}{N}$. Ein genauerer Vergleich der Beobachtungen mit der Bohrschen Theorie ist bisher nur beim Wasserstoffatom möglich; denn nur hier kann man auf Grund der Kenntnis der Elektronenbahnen sowohl die statistischen Gewichte als die Wahrscheinlichkeitsfaktoren der Quantenübergänge nach dem Korrespondenzprinzip wenigstens angenähert berechnen.

---

## Die Beziehungen der Bohrschen Atomtheorie zur Deutung chemischer Vorgänge.

*Von W. Kossel, Kiel.*

Die *Bohrsche* Theorie gewinnt ihre bestimmten Ansichten über den Atombau vor allem durch *physikalische* Mittel, ihr bezeichnendster Zug ist die Ausnutzung des gewaltigen in den Spektren vorliegenden Materials zu Aussagen über die Elektronenbahnen im Atom. So werden zum ersten Male in dem Raum des Teilchens, dessen äußere Kräfte der Chemiker beobachtet, scharf definierte Gebilde entworfen und über deren inneres Leben bestimmte Aussagen gemacht. Die *Lauesche* Entdeckung traf aufs glücklichste mit der Entwicklung von *Bohrs* Gedanken zusammen und machte es möglich, in einer glänzenden Fortentwicklung zu zeigen, daß die *Bohr*schen Prinzipien, die ihre erste Prüfung an den der Optik des sichtbaren Lichts zugänglichen Vorgängen an den leichtesten Atomen erfahren hatten, den inneren Bau sämtlicher Atome bestimmen. Wegen der Sicherheit, die diese Theorie nun in zehnjähriger Prüfung ihrer inneren Zusammenhänge gewonnen hat, darf man erwarten, daß sie sich überall da bewähren wird, wo es gelingt, sie auf Atomvorgänge anzuwenden. Im folgenden soll, ohne speziellere Kenntnisse vorauszusetzen, über einige der Beziehungen berichtet werden, die sie bisher zum Aufgabenkreis der Chemie gewonnen hat.

*1. Die physikalische Natur der Atomkräfte.* Zu den Grundannahmen der *Bohr*schen Theorie gehört neben den Ansätzen, die die Quantentheorie einführen, vor allem auch die Voraussetzung, daß die Berechnung der stationären Bahnen, die ein Elektron im Atom beschreibt, nach der gewöhnlichen Mechanik vor sich gehen darf. Das Elektron soll dabei von den anderen im Atom vorhandenen Ladungen die gewohnten Anziehungs- und Abstoßungskräfte erfahren, die nach der klassischen Elektrostatik zwischen Elektrizitätsmengen auftreten, vor allem die Anziehung des positiven Atomkerns. Die scharfe Bestätigung, die die hieraus von *Bohr* abgeleiteten Gesetze der Spektren vor allem beim Wasserstoff erfahren haben, enthält hiernach die Bestätigung dafür, daß der Kern das Elektron des Wasserstoffs in all den Lagen, die es auf der Quantenbahn einnimmt, nach den Gesetzen der Elektrostatik anzieht.

Schon dies Ergebnis ist für den Chemiker bemerkenswert. Aus Gründen der Anschaulichkeit hatte man vielfach die Annahme gebraucht, daß die Valenzzahlen eine Anzahl unteilbarer Einzelkräfte anzeigten, die an der Atomoberfläche ansetzten. Als man zuerst die Elektronen als Atombestandteile auffand, konnte man zunächst daran denken, diesen Unteratomen ein solch räumlich diskontinuierliches Kraftfeld zuzuschreiben; so hat *Lenard* den Gedanken näher untersucht, daß die elektrische Kraftlinie *Faradays* ein selbständiges physikalisches Gebilde sei, daß von jedem Elektron eine unteilbare Kraftlinie ausgehe und die Valenzeinzelkräfte eben solche von einem Atom zum anderen führenden unteilbaren Kraftfäden seien. Wenn nun aber die *Bohr*sche Theorie zeigt, daß im Atominneren die gewohnte Elektrostatik gilt, nach der ja die einzelne Ladung nicht einen diskreten Kraftfaden aussendet, sondern

ein ganz stetig ausgebreitetes Feld besitzt und die Rutherfordschen α-Strahlen-Ablenkungsversuche dies bis auf einen Abstand von $10^{-12}$ cm an den Kern heran bestätigen, so kann mindestens das *elektrische* Feld nicht mehr zur Darstellung unteilbarer Valenzkräfte dienen. Wenn solche existieren, müssen sie etwas ganz Neues und Fremdartiges sein, das sich in den physikalischen Atomerscheinungen nirgends äußert. Da nun aber die normalen elektrostatischen Felder einmal im und am Atom existieren, müssen sie auf jeden Fall mit beachtet werden, wenn man die Kräfte ganzer Atome aufeinander untersucht, und es ist von Interesse, einmal festzustellen, was sie denn für sich allein ausrichten. Die strenge Durchrechnung solcher Aufgaben muß freilich sehr schwierig sein, denn eben nach der nun anzuwendenden Elektrostatik wirkt ja jedes einzelne Elektron auf jedes andere Elektron desselben und der benachbarten Atome. Man müßte also, streng genommen, die Bewegung jedes einzelnen Elektrons in den beteiligten Atomen kennen, müßte verfolgen, wie diese sich bei Näherung der Atome durch die wechselseitigen Kräfte verändern, und hätte damit eine Aufgabe zu behandeln, die noch verwickelter ist, als die strenge Beschreibung des Wechselspiels der Elektronen im einzelnen Atom, die ja noch nicht gelungen ist. Zum Glück haben nun viele Atome die Gewohnheit, in einer Anzahl wichtiger anorganischer Verbindungen geladen, als Ionen, aufzutreten. Das Feld eines geladenen Teilchens geht aber mit wachsender Entfernung schließlich stets in das einfache Feld einer Punktladung über, und zwar um so schneller, je symmetrischer, einfach gesprochen, die Anordnung der inneren Ladungen ist. Nun hat *Bohr* gezeigt, daß die schon früh von *Paschen* hervorgehobene Eigentümlichkeit der optischen Spektren aller Atome, in den höheren „Termen" mehr und mehr den Termen des Wasserstoffspektrums sich zu nähern, eben darauf zurückzuführen ist, daß das Feld um einen Atomrest, der von einem Elektron umfahren wird, um so mehr dem einfachen Punktfelde des Wasserstoffkerns ähnlich wird, je weiter man es von dem verwickelten Atomrest fort nach außen treibt. Wenn der Atomrest nun schon auf ein Elektron, das immerhin noch dem Atom selbst angehört, nahezu wie eine Punktladung wirkt, wird man annehmen dürfen, daß er, wenn man das Elektron ganz wegnimmt, den Atomrest also als einfach positives Ion übrig behält, auf ein in seine Nähe geratenes negatives Ion ebenfalls in erster Näherung als Punktladung wirkt. Man gewinnt also aus *Bohrs* Spektraltheorie den Mut, die Kräfte von Ionen aufeinander einmal so zu untersuchen, daß man sich nur um die einfachen Felder ihrer Gesamtladungen kümmert und die feinere Geographie der Atomoberfläche, als Angelegenheit zweiter Ordnung, zunächst zurückstellt.

Es zeigt sich (wie bereits in einem früheren Jahrgange dieser Zeitschrift [1919] eingehender dargestellt worden ist), daß allein diese Wirkungen der Gesamtladungen schon eine ganze Reihe der wichtigeren Eigenschaften der anorganischen Ionenverbindungen ergeben. Wenn man nun etwas so spezifisch Chemisches, wie etwa die Abstufungen des basischen und sauren Charakters oder die Bildung von Komplexen in den Fällen, wo eine entschiedene Bildung und einigermaßen durchsichtige Anordnung von Ionen anzunehmen ist, aus den elektrostatischen Anziehungen und Abstoßungen vorauszusehen vermag, wird man sich fragen, ob es denn noch nötig ist, die Existenz besonderer fremdartiger Einzelkräfte anzunehmen. Man wird sich daran erinnern, daß diese Vorstellung vor allem den Zweck hat, die Erfahrungen über Zahl und Anordnung der Atome durch eine Anschauung zu unterstützen, daß sie aber nicht beanspruchen kann, streng bewiesen zu sein, ja daß sie nicht einmal dem vollen Umfang der chemischen Erfahrung selbst genügt. Gerade die Erscheinungen aber, wo man, in der anorganischen Komplexchemie, die Einzelkrafttheorie durchbrechen und „Nebenvalenzen" oder „Valenzzersplitterung" annehmen muß, folgen aus der Betrachtung der elektrostatischen Kräfte ohne Mühe. Es kommt hinzu, daß die Ionengitter der einfachsten Verbindungen, etwa des Steinsalzes, die als riesige Komplexmoleküle aufzufassen sind, nach den Untersuchungen, die wir vor allem *Born* verdanken, in ihren thermochemischen, vor allem aber auch in ihren elastischen Eigenschaften die Erwartungen erfüllen, die man hegt, wenn man annimmt, daß die Kräfte, die sie zusammenhalten, überwiegend von der elektrostatischen Anziehung ihrer Ionen herrühren. So scheint sich ein natürlicher Übergang von „chemischen" zu „elastischen" Kräften zu bieten.

Es kommt hinzu, daß nach Untersuchungen von *Debye* und *Keesom* auch die Kohäsionskräfte, die in Stoffen, die gewiß keine Ionen enthalten, wie z. B. den Edelgasen, bie der Kondensation zu Flüssigkeit tätig sind, auf die elektrischen Streufelder, die zwischen den Bestandteilen des Atoms heraustreten, zurückführbar zu sein scheinen.

Man darf danach mit gutem Grunde annehmen, daß man berechtigt ist, auch die Valenzerscheinungen völlig auf die elektrostatischen Kräfte zurückzuführen, die nach *Bohr* im Inneren des Atoms herrschen.

### *2. Die Berechnung der Energie von Atomprozessen aus den Spektren.*

Nach einem der Grundgedanken der *Bohr*schen Theorie sind die Linienspektren sämtlich die äußeren Anzeichen von Umlagerungen der Elektronen im Atom und die Frequenz der Linien ist der Energie proportional, die während der Umlagerung vom Atom abgegeben oder (wenn eine Absorptionslinie beobachtet wird) aufgenommen wurde: $E = h\nu$. Die Grenzfrequenz einer Linienserie gibt speziell, wie in den von der *Bohr*-

schen Spektraltheorie handelnden Aufsätzen gezeigt ist, die Arbeit an, die nötig ist, ein Elektron ganz vom Atom abzureißen. Mit diesem Vorgang wird der Atomrest zu einem positiven Ion, man erhält also die „Ionisierungsarbeit" für ein Atom nach den *Bohr*schen Gedanken ganz empirisch aus seinem Spektrum, ohne daß man nötig hätte, den Bau des Atoms im einzelnen zu kennen. Zunächst vermag man hiermit einmal der alten Erfahrung über die Abstufung des „elektropositiven Charakters" der Elemente eine quantitative Unterlage zu schaffen: ein Atom wird um so „elektropositiver" erscheinen, je leichter es ist, ein Elektron von ihm abzureißen. So erhält man für die Alkalimetalle aus den Grenzen ihrer „Hauptserien" die folgenden Ablösearbeiten, die wir in kg-Cal pro Mol, einem von der Angabe der chemischen „Wärmetönungen" her vertrauten Maß, angeben:

| Li | Na | K | Rb | Cs |
|---|---|---|---|---|
| 123,0 | 117,0 | 99,0 | 95,1 | 88,6 |

(Zahlen nach *Born*, Verh. D. Physik. Ges. 21, 1919, S. 13.) Mit steigendem Atomgewicht fällt die Ablösearbeit, der alten Erfahrung entsprechend, daß der positive Charakter stärker wird. Von diesen Erfahrungen an positiven Elementen aus kann man nun, wie *Born* und *Fajans* es durchgeführt haben, mit Hilfe der Wärmetönung, die bei der Bildung etwa der Alkalihalogenide auftritt, und der potentiellen Energie der gebildeten Ionengitter auch die Energie berechnen, die frei wird, wenn das dem Alkali entrissene Elektron dem Halogenatom eingefügt wird, also auch für den „elektronegativen Charakter" von Elementen ein Maß gewinnen. Nach *Bohrs* Grundvorstellung müßte aber bei solchem Hereinfallen eines Elektrons in ein fremdes Atom auch unmittelbar eine Strahlung entstehen können, deren Frequenz der freiwerdenden Energie entspräche. Man darf wohl vermuten, daß Erscheinungen solcher Art der Grund sind, warum Oxydationsvorgänge, bei denen ja stets Sauerstoffatome fremde Elektronen aufnehmen, eine so bevorzugte Rolle bei der Erzeugung von „Chemilumineszenz" spielen. *Franck* hat Überlegungen solcher Art auf Versuche von *Steubing* an Joddampf angewandt und einen plausiblen Wert für die „Elektronenaffinität" erhalten.

Gibt so die Hauptseriengrenze ein Maß für die Arbeit, die zum völligen Abreißen eines Elektrons vom normalen Atom nötig ist, so geben die Linien dieser Serie die Arbeit an, deren man bedarf, um das Elektron aus seiner normalen Lage in eine weiter vom Kern entfernte Bahn hinauszuziehen. Man lernt so Zustände kennen, in denen das Atom gegenüber dem Normalzustande mit verfügbarer Energie geladen ist, und kommt zu der insbesondere von *Franck* verfolgten „Chemie der angeregten Zustände".

Nach *Klein* und *Rosseland* braucht die beim Zurückfallen eines solchen Elektrons aufgespeicherte Energie nicht notwendig als Strahlung ausgesandt zu werden, sie kann auch dazu dienen, andere Arbeit zu leisten, etwa ein fremdes Elektron zu beschleunigen oder, wie *Franck* hervorgehoben hat, an anderen Atomen chemische Vorgänge zu veranlassen. Einen ungemein einfachen und eindrucksvollen Versuch hierüber haben *Franck* und *Cario* angestellt. Die zur Dissoziation von Wasserstoff in Atome nötige Arbeit ist (mit mäßiger Genauigkeit) bekannt, man kann also die Frequenz, die diese Energie auf ein Atom übertragen würde, leicht berechnen. Das Wasserstoffgas selbst zeigt aber in diesem Gebiet keine Absorption, besitzt also kein Organ, um bei Bestrahlung mit solchem Licht die Dissoziationsenergie aufzunehmen und bleibt beim Versuche unzerlegt. Hingegen vermag das Quecksilberatom eine naheliegende Frequenz zu absorbieren, wird also vom Licht zu einem Zustande angeregt, in dem es die zur Wasserstoffdissoziation nötige Energie aufgespeichert enthält. Mischt man daraufhin den Wasserstoff mit Quecksilberdampf, so wird er bei Bestrahlung des Gemisches mit der das Quecksilber anregenden Wellenlänge in der Tat dissoziiert, beginnt etwa Metalloxyde zu reduzieren. Daß die Beimischung einer Substanz, die eine bestimmte Wellenlänge absorbiert, dazu dienen kann, mit Hilfe dieser Wellenlänge chemische Prozesse einzuleiten, ist aus der „Sensibilisation" photographischer Platten allgemein bekannt. Der Cario-Franckesche Versuch zeichnet sich durch die Einfachheit der Überlegung aus, nach der man planmäßig aus der Kenntnis der für den gewollten chemischen Prozeß nötigen Energie den Sensibilisator wählte, der sie aus dem Licht herauszuholen vermag.

Wie *Franck* — teilweise an Versuche von *Paschen* anschließend — festgestellt hat, gibt es einzelne angeregte Zustände, aus denen das Elektron nicht von selbst unter Strahlung in seine Normallage zurückzukehren vermag. Das Atom verbleibt daher in solch „metastabilem" Zustande so lange, bis irgend eine äußere Einwirkung ihn zerstört. Da ein Teil der Ablösearbeit des Elektrons durch die Anregung schon geleistet ist — denn es bewegt sich in einer Bahn, die vom Kern weiter entfernt ist als die normale —, erscheint das Atom nun elektropositiver als im Normalzustand. Am metastabilen Helium ist nach *Franck* schon etwa ⅔ der Ablösearbeit des einen Elektrons geleistet, die noch verbleibende Ablösearbeit steht zwischen der des Na und des K. Der metastabile Charakter dieses so entschieden positiven Zustandes des He vermag wirklich, wie es scheint, einige Erscheinungen verständlicher zu machen, in denen sich das He wie ein chemisch aktives Element verhält. Nach *Goldstein* emittiert es bei hohen elektrischen Stromdichten ein Bandenspektrum. Demnach vermag reines Helium mehratomige Moleküle zu bilden, wenn man eine genügend hohe Raumdichte angeregter Atome schafft, — man darf also mit *Lenz* vermuten, daß die einwertig positiv gewordenen He-Atome ein-

ander ähnlich zu $He_2$ binden, wie der einwertige Wasserstoff ein zweiatomiges Molekül bildet. Gleichzeitig kann aber auch daran gedacht werden, daß angeregtes He wie H einen schwach elektronegativen Charakter besitze (H steht wie ein Halogen im System vor einem Edelgas, und bekanntlich hat *Moers* auf Anregung von *Nernst* in LiH Wasserstoffanionen gefunden), und es scheint, daß angeregtes He in der Tat fremde Elektronen aufzunehmen vermag, während kaltes He-Gas bekanntlich nicht die mindeste Elektronenaffinität besitzt. In Quecksilberdampf andererseits scheint sich schon aus einem angeregten und einem normalen Atom ein $Hg_2$-Molekül bilden zu können. Bei all diesen Überlegungen spielt die *Bohr*sche Theorie die Atomspektren und die ihr eng verwandte (von *Lenz*, *Heurlinger*, *Kratzer* entwickelte) Theorie der Molekül- (Banden-) Spektren eine wesentliche Rolle, indem die vermuteten Gebilde zunächst durch ihr Spektrum nachgewiesen und mit dessen Hilfe ihre Stabilität und ihr Zerfall verfolgt wird.

*3. Die Elektronenanordnungen in den chemischen Atomen und das periodische System.*

Wir kommen damit zu einem dritten Punkt, dessen Behandlung unter dem Einfluß der *Bohr*schen Gedanken für den Chemiker bedeutungsvoll ist: die *Anordnung*, die die Elektronen in den Atomen der verschiedenen Elemente einnehmen und damit die konstitutive Bestimmung der „Eigenschaften" der chemischen Elemente.

Eine derartige Aufgabe ist z. B. in einem früheren Stadium — unter der Annahme räumlich verteilter positiver Ladung — von *J. J. Thomson* in einer bekanntgewordenen Darstellung behandelt worden. Es ergaben sich, unter Beschränkung auf ebene Anordnung und genäherte Rechnung, konzentrische Ringe. Mit wachsender Elektronenzahl verlangte die Stabilität von Zeit zu Zeit Umordnung zu einer größeren Zahl von Ringen, eine Erscheinung, die mit der Periodenbildung im System der Elemente in Beziehung gesetzt wurde. Die strenge und vollständige Behandlung dieser Aufgabe durch *L. Föppl* (1912) bestätigte die qualitative Analogie, die wirklichen Elementzahlen der Perioden aber waren mit dem Thomsonschen Modell nicht zu erhalten.

*Bohr* fügte, als er dieser Aufgabe gegenübertrat, außer dem einfachen Kerne *Rutherfords* und der Elektronenzählung von *van den Broek* die quantentheoretische Bestimmung der von den Elektronen beschriebenen Bahnen hinzu. Während die ältere Vorstellung, daß die Elektronen ruhten, das Problem der Elektronenanordnung einfach als das Problem, die Anordnung minimaler potentieller Energie zu bestimmen, ansehen durfte, verwandelt es sich bei Annahme von Elektronenbewegung um einen Kern in das bekannte Problem der Himmelsmechanik, die Bewegung eines Systems von Planeten zu behandeln, die von einem Zentralkörper angezogen werden und auch aufeinander vom Newtonschen Gesetz bestimmte Kräfte ausüben. Zudem soll hier die Bewegung jedes einzelnen Planeten den Quantenbedingungen genügen, die zunächst in einer Vorschrift über die der Keplerschen „Flächenkonstanten" eng verwandte Größe des „Impulsmoments" bestanden. *Bohr* untersuchte demnach zunächst Systeme, die absichtlich einfach angeordnet waren: die Elektronen sollten äquidistant auf Kreisen hintereinander herlaufen; bildeten sich mehrere solche Ringe, so wurden sie in eine Ebene verlegt, was sich für nicht allzu viel Elektronen auch aus Stabilitätsgründen zu empfehlen schien. Die Teilnehmer eines Ringes gehorchten natürlich sämtlich derselben Quantenvorschrift, zur Verteilung auf die Ringe dienten Hinweise aus der chemischen Erfahrung, indem die Zahl der Außenelektronen der (positiven oder negativen) Hauptvalenzzahl gleichgesetzt wurde. Ferner schienen — und dieser Punkt hat, wie wir sehen werden, eine besonders interessante Entwicklung durchgemacht — energetische Überlegungen anzudeuten, daß die innersten Ringe die Elektronenzahlen, die sie haben, wenn sich um sie ein weiterer zu bilden beginnt, nicht bis zu beliebig höheren Kernladungszahlen beibehalten, sondern in stärkeren Kernfeldern noch Elektronen aus den äußeren Ringen an sich ziehen. Man konnte so daran denken, daß etwa der innerste Ring von zwei später auf vier und acht Elektronen übergehe.

*Bohr* hatte bereits in seinen ersten Arbeiten gezeigt, daß die *K*-Röntgenstrahlung ihrer Anregungsenergie nach aus dem innersten Ring stamme. *Moseleys* Messungen bestätigten dies und zeigten zudem für die *L*-Strahlen Schwingungszahlen, die, in *Bohr*scher Weise gedeutet, auf den zweiten Ring wiesen. Ferner ließen sich aus *Bohrs* allgemeinen Vorschriften Beziehungen zwischen den beiden Spektren entwickeln, die sich bestätigten und darauf deuteten, daß man hier wirklich die beiden innersten Elektronengruppen beobachte. Die neu sich entwickelnde Röntgenspektroskopie aber zeigte, daß die Wellenlänge dieser Spektrallinien sich von Element zu Element völlig gleichförmig ändere, ohne je durch einen Sprung zu verraten, daß neue Elektronen in die innersten Gruppen einträten.

Ferner deutete der Gang der Valenzen, wenn man seine elektrochemische Bedeutung im periodischen System ins Auge faßte, auf ganz auffällige Stabilitätserscheinungen der Elektronen im Atom: erinnerte man sich an die *Drudes*che Auffassung (1904), daß nicht nur die positive Valenzzahl eine Zahl von besonders lose haftenden Elektronen anzeige, sondern außerdem die negative die Fähigkeit des Atoms verrate, eine bestimmte Zahl fremder Elektronen an sich zu fesseln und vereinigte sie mit der Annahme *van den Broeks*, daß die Elektronenzahl von Element zu Element um eins zunimmt, so ergab sich, daß jeweils der Elektronenzahl, die ein Edelgas besitzt, eine ganz besondere Stabilität

zugeschrieben werden muß. Zunächst ist jedes Edelgas durchaus abgeneigt, seine Lage als einzelnes neutrales Atom aufzugeben, die vor ihm stehenden Elemente aber suchen durch Elektronenaufnahme seinen Elektronengehalt zu erreichen, die ihm folgenden lassen sich leicht die überschießenden abnehmen. Nahm man demnach an, daß hier jeweils eine „Schale" von Elektronen abgeschlossen werde, so kam man zunächst wiederum, wie in *Bohrs* erster Skizze solcher Anordnungen, bei Helium zum Abschluß der ersten Gruppe von zwei Elektronen, dann aber zu einer zweiten (Neon) und dritten (Argon) von je acht Elektronen. Es ließ sich später zeigen, daß sich das *L*-Spektrum in der Tat gerade von Neon an stetig fortentwickelt, aber auch schon der Moseleysche Befund über die Röntgenspektren hatte Anzeichen dafür gebracht, daß sich in der innersten Gruppe nur wenige, in der zweiten bedeutend mehr Elektronen aufhielten. Alle diese Aussagen waren freilich rein energetischer Natur; sowohl die elektrochemischen Charaktere wie, nach der *Bohr*schen Deutung, die Spektraldaten geben lediglich die Bindeenergie für Elektronen. Man besaß eine *energetische* Einteilung der Elektronen. Allein die Energie der am stärksten gebundenen Gruppe entsprach nach *Bohrs* Nachweis so deutlich dem Aufenthalt im fast ungestörten Kernfeld, daß es berechtigt erschien, sie mit *Bohr* als „innerste" zu betrachten und die übrigen im wesentlichen als „Schalen" anzusehen, die einander in der energetisch gegebenen Reihenfolge umhüllen.

In den folgenden Jahren ist die Frage, ob die Schalen speziell als konzentrische Elektronenringe angesehen werden dürften, von vielen Seiten untersucht worden, ohne daß sich ein befriedigendes Ergebnis gewinnen ließ. So zeigte z. B. *Debye*, daß eine derartige Rechnung von den beobachteten Röntgenfrequenzen aus unvermeidlich auf eine Elektronenzahl von drei Elektronen im innersten Ringe führte, ein Ergebnis, das der unmittelbaren Aussage des periodischen Systems zuwiderlief. Später hat insbesondere *Smekal* entschieden ausgesprochen, daß eine ebene Anordnung zur Darstellung der Röntgenspektren nicht genüge. Die Absolutberechnung der Röntgenfrequenzen ist bis heute noch nicht gelungen, während das System ihrer gegenseitigen kombinatorischen Beziehungen sich mit den wachsenden Meßmitteln schärfer und schärfer hat ausgestalten lassen und in den letzten Jahren in den Arbeiten von *Wentzel* und *Coster* zu einem gewissen Abschluß gelangt ist. Diese strenge Bewährung der Wechselbeziehungen ist u. a. auch von großer Bedeutung für die oben besprochene Frage nach der Natur der auf die Elektronen wirkenden Kräfte, denn sie zeigt, im *Bohr*schen Sinne gedeutet, daß diese ein Potential besitzen, da der Übergang zwischen zwei Zuständen auf verschiedenen Wegen dieselbe Energieabgabe liefert, bestätigt also auch für das Innere verwickelter Atome, an denen Absolutberechnungen nicht durchführbar sind, eine der Grundeigenschaften des elektrostatischen Feldes.

Das primitive Verfahren, auf die Elektronenanordnung aus dem Gang der elektrochemischen Eigenart der Elemente zu schließen, führt ohne Schwierigkeit bis zum Argon (Ordnungszahl $Z = 18$) und noch etwas darüber hinaus. Bis zum 25. Element, dem Mangan, steigt die Maximalwertigkeit korrekt bis zur Siebenwertigkeit an, so daß man annehmen darf, daß ihm die sieben Elektronen, die es über Ar hinaus besitzt, leichter entrissen werden können als die übrigen. Nun aber springt in der Eisengruppe die positive Maximalwertigkeit *abwärts*, es reicht kein chemisches Mittel mehr hin, alle über Ar hinausgehenden Elektronen abzureißen, wechselnde niedrigere Valenzstufen werden bevorzugt und nach dem noch zwischen Ein- und Zweiwertigkeit schwankenden Cu beginnt ein neuer Anstieg, die „Nebenreihe" der ersten „großen Periode". An ihrem Ende findet sich wieder ein Edelgas mit seiner typischen Umgebung energisch elektroaffiner Elemente, in der nächsten Periode aber wiederholt sich bei Rh das Zurückspringen der positiven Valenz und die übernächste bringt gar mit den seltenen Erden eine Kette von 18 einander folgenden Elementen von fast durchweg derselben Wertigkeit und später noch um Pt das dritte Analogon der Eisengruppe. Es ist bekannt, wieviel Kopfzerbrechen diese Verhältnisse bei dem Bemühen gemacht haben, eine formal elegante Anordnung für das periodische System zu finden. Betrachtet man ihre Einzelheiten, wie etwa die Unschlüssigkeit zwischen verschiedenen Wertigkeiten, die sich vielfach zeigt, die mangelnde Vollständigkeit der Analogien zwischen vielen analog zu stellenden Elementen, so kommt man bald zur Überzeugung, daß man nicht hoffen darf, mit einem einfachen geometrischen Schema der Wirklichkeit gerecht zu werden.

Geht man über das krause Benehmen der Eisengruppe zunächst hinweg, so erlaubt die darauf folgende „Nebenreihe" wieder eine einfache Deutung: eine Reihe einander folgender Elemente gehen hier in positiver Maximalwertigkeit auf eine Zahl von 28 Elektronen zurück. In der zweiten Periode spielt die Zahl 46 dieselbe Rolle. Weder Nickel, das neutral 28 Elektronen besitzt, noch Palladium mit 46 zeigt aber besondere chemische Trägheit; noch weniger kann die Rede davon sein, daß die ihnen vorangehenden Elemente elektronegativen Charakter zeigten, wie die vor einem Edelgas. Erst an Kernen, deren Ladung höher ist als 28 und 46, scheinen diese Elektronenzahlen eine so ausgezeichnete Stabilität zu besitzen, daß sie nicht mehr unterschritten werden und für die positive Wertigkeit einer ganzen Reihe von Elementen maßgebend sind. Das Überwiegen des metallischen Charakters in den großen Perioden und damit

unter den Elementen überhaupt rührt von dieser Eigentümlichkeit her.

Für die Elektronengruppierung folgte hieraus, daß der einfache Gedanke der Auffüllung stabiler Schalen bis etwa in die erste Hälfte der ersten großen Periode mit einiger Sicherheit behauptet werden durfte. Es war natürlich formal sehr verführerisch, hier, wo die empirischen Anzeichen keine Sicherheit mehr gaben, einfach den Schalenaufbau nach Symmetrierücksichten fortzusetzen, etwa für die großen Perioden um die Achterschalen der kleinen einfach größere von je 18 Elektronen zu legen. Indes entbehrten solche Fortsetzungen, wie etwa die von *Langmuir* (1919), bei aller Eleganz zu sehr der Beziehung zu den verwickelten wirklichen Verhältnissen und den bereits gesicherten Grundzügen des Atombaus, um überzeugen zu können.

*Ladenburg* (1919) war der erste, der auf einen befriedigenderen Weg wies, den Bruch in der Mitte der großen Perioden durch eine Eigenschaft der Elektronenanordnung zu deuten: er nahm an, daß die vor und in der Eisengruppe hinzutretenden Elektronen nicht an der Oberfläche bleiben, sondern unter Bildung einer „Zwischenschale" untersinken. Die Auszeichnung der Zahl 28 wird als Vollendung der Zwischenschale gedeutet, und dieser Gedanke der Ausbildung einer neuen stabilen Gruppe im *Inneren* durch sorgfältige Betrachtung der Elementeigenschaften sehr plausibel gemacht. Die Anomalien der Gegend des Eisens werden mit dem unfertigen Zustande der Zwischenschale in Zusammenhang gebracht, der regelmäßige Gang der Valenzen vom Zink an soll anzeigen, daß von hier an die Zwischenschale ihre völlige Stabilität erreicht hat und nicht mehr unter ihren Elektronengehalt heruntergegangen werden kann.

Nach *Bohrs* Grundgedanken gibt jede Aussendung einer Spektrallinie von der Annäherung eines Elektrons an das Atomgebäude Kunde. Zwischen den vielen Bahnmöglichkeiten, die nach dem Sommerfeldschen Gedanken der „vollständigen Quantelung" einem Elektron erlaubt sind, ist aber, wie die Erfahrung an den Spektren zeigt, nicht jeder beliebige Übergang möglich, es bestehen „Auswahlregeln". Für diese Regeln die physikalisch wesentliche Deutung zu finden, ist eine der interessantesten von den heute in Bearbeitung begriffenen Fragen dieses Gebiets. Wir können uns hier einfach auf ihr wirkliches Bestehen berufen, um den interessanten Gedanken anzudeuten, den *Bohr* kürzlich von diesen Erfahrungen aus in die Fragen der Aufbauregelmäßigkeiten eingeführt hat. Daß die „innerste Schale" gerade mit zwei, die zweite mit acht Elektronen abgeschlossen wird, und daß die beiden diesen Gehalt durch die ganze Reihe der Elemente beibehalten, ist, wie wir zeigten, lediglich aus der Erfahrung geschlossen, nicht etwa deduktiv aus Aufbauprinzipien abgeleitet, ja, nach den einfachsten Vorstellungen erscheint es auffällig, daß diese innersten Gruppen bei höheren Kernladungen nicht noch mehr Elektronen aufnehmen, was im ersten Bohrschen Entwurf angenommen war. *Bohr* weist nun darauf hin, daß hier die Spektralerfahrungen über Auswahlvorgänge eine sehr interessante Anwendung finden können. Er nimmt an, daß nur solche Elektronenanordnungen wirklich als chemische Atome vorkommen, deren allmählicher Aufbau aus herankommenden Elektronen nach den spektralen Auswahlregeln erlaubt erscheint. Dieser Gedanke verspricht sehr fruchtbar zu sein, die Regelmäßigkeiten des periodischen Systems werden damit freilich mit einem der begrifflich schwierigsten Gebiete verknüpft, doch ist es wichtig genug, überhaupt noch ein Prinzip eingeführt zu sehen, das die Umordnung der Elektronen einschränkt und mit zur Bestimmung der entstehenden Anordnungen beitragen muß.

*Sommerfelds* Gedanke, daß die Mannigfaltigkeit der Elektronenbahnen durch mehrere „Quantenzahlen" bestimmt sein muß, indem nicht nur das erwähnte, mit der Keplerschen Flächenkonstanten zusammenhängende Impulsmoment, sondern etwa auch Exzentrizität und Neigung der Bahnebenen nach Quantenvorschriften geregelt sind, hat zu mancherlei Versuchen geführt, sich die Bahnformen, die eine Schale zusammensetzen, näher vorzustellen. Bereits 1914 verrieten die Röntgenspektren, daß in der zweiten Schale mindestens zwei Bahnarten verschiedener Energie vorkämen und die weitere Entwicklung hat, wie in dem Aufsatz über Röntgenspektren geschildert, zu einer genauen Kenntnis der hier bestehenden Mannigfaltigkeit geführt. Eine Vereinigung dieser Erfahrungen mit deduktiven Überlegungen hat kürzlich *Bohr* zu genauer Angabe der Bahntypen für nahezu alle Elemente geführt, wovon einige der wesentlichsten Fälle, mit schematisch in eine Ebene verlegten Bahnen, auf der diesem Heft beigegebenen Tafel dargestellt sind. Zunächst ist hervorzuheben, daß die Bahnen z. T. so exzentrisch sind, daß die Angehörigen einer äußeren Schale z. T. während eines (freilich kleinen und rasch durchlaufenen) Teiles ihrer Bahn in die inneren Gruppen einschneiden (diese inneren Schlingen sind in den Figuren der Durchsichtigkeit halber nicht angedeutet, vgl. Kohlenstoff). Es erhält nun die erste Schale einen Bahntypus, die zweite zwei, für die dritte sind drei möglich und so fort. Während nun aber die Achtergruppe des Neons erlaubt, die beiden hier möglichen Bahntypen mit einer Zahl von Elektronen zu besetzen, die eine große räumliche Symmetrie der Bahnen ermöglicht, kann Argon mit seinen acht Elektronen offenbar unmöglich eine gleichförmige Besetzung der drei hier möglichen Bahngruppen zustande bringen. Nach *Bohr* enthält es erst zwei von ihnen, jede, wie bei Neon, durch vier Elektronen vertreten. Bei Kalium und Calcium beginnt nun zunächst die Bildung der vierten Gruppe, dann

aber tritt nun für die dritte Schale wirklich die Erscheinung ein, die *Bohr*, wie wir sahen, von Anfang an als möglich ins Auge faßte: es treten Elektronen von außen nach. Für den Anfang dieses Vorgangs besteht eine höchst interessante Andeutung in den Spektren; wie er sich weiter im einzelnen abspielt, ist noch nicht bekannt; das Ergebnis scheint jedenfalls zu sein, daß 10 weitere Elektronen in die dritte Schale aufgenommen werden, da man so für die drei inneren Gruppen zusammen die ausgezeichnete Zahl 28 erhält. Mit nunmehr 18 Elektronen aber können die drei für die dritte Gruppe vorgesehenen Bahntypen gleichmäßig besetzt werden, wie in der Figur für das Kupfer angegeben ist. So wie hier die dritte Gruppe beim Argon eine erste stabile Form von 8 Elektronen erhält, sich später aber in der Eisengruppe auf 18 umstellt, vollendet die vierte eine erste stabile Form bei Krypton, stellt sich in der Rutheniumgruppe auf 18 und schließlich in der Gruppe der seltenen Erden sogar auf 32 Elektronen um, (vier Bahntypen, von je 8 Elektronen vertreten), während die fünfte beim Xenon die Achterform, in der Platingruppe die Besetzung mit 18 Elektronen erreicht. Betrachtet man die wundervolle Symmetrie, die nach diesen Gedanken im Atomgebäude herrscht, so ist es besonders befriedigend, dabei daran zu denken, daß das Bild, das hier entworfen wird, nicht, wie so viele frühere Versuche über das periodische System, spekulativ auf der Suche nach geometrischen Regelmäßigkeiten entstanden ist, sondern daß die Quantentheorie, die *Bohr* zuerst in sicherer Anwendung in das Gebiet der Atomstruktur einführte, nun auch bei der Frage nach der geordneten Verwandtschaft der chemischen Elemente sich als das ordnende Prinzip enthüllt.

---

## Bohrsche Theorie und Radioaktivität.

*Von G. v. Hevesy, Kopenhagen.*

Die Bohrsche Quantentheorie des Atombaus beschäftigt sich mit dem Aufbau von Atomen aus Kernen und Elektronen, mit der Untersuchung der stationären Bahnen der Elektronen und mit den Übergangsmöglichkeiten aus einer Bahn in eine andere. Die radioaktiven Vorgänge spielen sich im Atomkern ab und deshalb liegt die Radioaktivität außerhalb des Rahmens der ursprünglichen Bohrschen Theorie. Verfolgen wir jedoch die Entwicklung der Theorie zurück bis zu ihren Anfängen, so sehen wir, daß eben Überlegungen auf dem Gebiete der Radioaktivität den Anstoß zur Aufstellung der Quantentheorie des Atombaus gaben, und daß der Entstehung dieser Theorie eine Reihe von fundamentalen Erkenntnissen unmittelbar vorausgegangen war, die wir gleichfalls *Bohr* verdanken, nämlich: Das Erkennen der ausschlaggebenden Bedeutung der Kernladungszahl für die sogenannten Elektroneneigenschaften, wie die chemischen, die spektralen usw., der Hinweis, daß sich die Röntgenspektra zur Bestimmung der Kernladungszahl und so auch für die mit der identischen Ordnungszahl eignen und die prinzipielle Unterscheidung von Kern- und Elektroneneigenschaften. Hierdurch kam er in die Lage, anzugeben, daß die bei der radioaktiven Umwandlung ausgesandten β-Teilchen, ebenso wie die α-Partikelchen, aus dem Kern stammen und damit die Folgen einer α- und zwei successiver β-Umwandlungen für die chemischen Eigenschaften des Atoms (die radioaktiven Verschiebungssätze) als erster zu erkennen.

Bereits das Kernmodell *Rutherfords*, der mächtige Beginn der Entwicklung der modernen Atomtheorie, ließ die große Bedeutung der Kernladungszahl erkennen, ohne jedoch die oben erwähnten Konsequenzen zu ziehen, oder scharf zwischen Kern- und Elektroneigenschaften zu unterscheiden. Diese Unterscheidung machte zuerst *Bohr*[1]); sie gehört unzweifelhaft zu den wichtigsten Errungenschaften der Atomphysik und Atomchemie. Daß die α-Teilchen dem Kern entstammen, zeigte bereits *Rutherford*; die Frage nach dem Ursprunge der bei den radioaktiven Umwandlungen primär ausgesandten β-Teilchen konnte *Bohr* auf Grund der soeben besprochenen Unterscheidung eindeutig beantworten, die ihn auch sofort zu dem Verständnis des Zusammenhanges führte, der in den radioaktiven Verschiebungssätzen zum Ausdruck kommt.

Die den eigentlichen Abhandlungen über den Atombau vorausgehende Mitteilung „Über die Theorie der Geschwindigkeitsabnahme bewegter elektrisch geladener Teilchen beim Durchgang durch Materie", war im August 1912 abgeschlossen und erschien im Januarheft des Phil. Mag. im nächsten Jahre. In dieser Abhandlung wird gezeigt, daß die Geschwindigkeitsabnahme von α- und β-Teilchen von der Schwingungsfrequenz der Elektronen in den Atomen des absorbierenden Mediums abhängt. Die erfolgte Absorption kann unter der Annahme, daß das H-Atom ein, das Helium zwei Elektronen hat, und nur unter dieser Voraussetzung berechnet werden. Die natürliche Reihenfolge der chemischen Elemente fällt demnach mit der Anzahl der Elektronen und so auch mit der Kernladungszahl der Atome zusammen — ein Gedanke, der kurz darauf von *v. d. Broek* in allgemeiner Form ausgesprochen wurde.

In der besprochenen Abhandlung über den Geschwindigkeitsverlust von α-Strahlen knüpft *Bohr* unter anderem an die Whiddingtonsche Relation an, die jene minimale Kathodenstrahlengeschwindigkeit angibt, welche die charakteristische

[1]) Phil. Mag. *26*, 500, 1913.

Röntgenstrahlung in der betreffenden Substanz zu erregen vermag. Die nähere Verfolgung dieser Relation und ihre Verknüpfung mit den Ideen der Quantentheorie waren für die weiteren Betrachtungen *Bohrs* von ausschlaggebender Bedeutung und führten ihn schließlich zur Aufstellung seiner bekannten Grundpostulate, auf denen sich die gesamte Quantentheorie der Atomstruktur aufbaut. In diesem Zusammenhang dürfte der Brief nicht ohne Interesse sein, den *Bohr* am 3. März 1913 — in Beantwortung einer Anfrage über die Änderung, welche die Dimensionen der Atome nach der Aussendung eines α- bzw. β-Teilchens erleiden — an den Verfasser gerichtet hat, und der u. a. folgenden Passus enthält:

„Die erwähnten Resultate [worunter er seine Anschauungen über den Aufbau des Wasserstoff- und Heliumatoms usw. versteht], und die sichtliche Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment im Falle der verschiedensten Phänomene, wie Dispersion, Magnetismus, Radioaktivität, haben mich in diesen Anschauungen bekräftigt, welche ich bereits in Manchester hatte, daß man hoffen kann, durch einfache Betrachtungen, wie die oben erwähnten, zu einer Kenntnis der Struktur von solchen Systemen in allen Einzelheiten zu gelangen, in welchen Elektronen die Kerne der Atome und Moleküle umgeben. Bei der Bezeichnung chemisch und physisch schließe ich Gravitation und Radioaktivität aus, welche von chemischem und physikalischem Zustand unabhängig sind, und die entsprechend den gebildeten Anschauungen nur von der inneren Struktur des Kernes abhängen, während die anderen Eigenschaften nur vom Elektronensystem abhängig sind, die der in Frage stehenden Theorie entsprechend durch die Gesamtladung des Kernes vollständig bestimmt sind. Bei den radioaktiven Vorgängen beobachten wir eine Explosion des Kernes und dem Obigen entsprechend werden die chemischen und physischen Eigenschaften des neugebildeten Elementes nur von der Ladung des neu gebildeten Kernes abhängen, die ihrerseits wieder von der Ladung der ausgesandten Strahlung abhängt. Der letztere Zusammenhang ist eben der, welchen sie bei Ihren Versuchen [worunter die Bestimmung der Valenz der Ionen von Radioelementen auf Grund von Diffusionsversuchen gemeint ist] gefunden haben, und Ihre Resultate waren in Einklang damit, was ich erwartet und gehofft habe."

Schon die erwähnte Abhandlung *Bohrs* enthält den Hinweis auf einen Zusammenhang zwischen der Ordnungszahl und dem charakteristischen Röntgenspektrum des Elementes[2]), der sich später dank *Moseleys* Arbeiten von so fundamentaler Bedeutung erwies. Der Verfasser erinnert sich an eine Diskussion, die im Jahre 1913 in Manchester stattfand und *Moseleys* Arbeit vorausging. Der Gegenstand der Diskussion war die Frage, ob die Röntgenlinien des Eisens unmittelbar von denen des Nickels oder des Kobalts gefolgt werden; die erstere Möglichkeit wäre ja damit gleichbedeutend, daß die Röntgenspektra mit steigenden Atomgewichten, die letztere, daß sie mit der Reihe der chemischen Eigenschaften zusammenfallen. In der Debate war *Bohr* der Meinung, daß die Ordnungszahl ebenso für die Röntgenspektra wie für die Chemie die ausschlaggebende Größe sei, und daß dementsprechend höchstwahrscheinlich die Reihenfolge Kobalt-Nickel zu erwarten ist. „Wir werden sehen, welche Größe für die Röntgenspektra maßgebend ist", mit diesem Ausruf begann *Moseley* seine epochale Untersuchung, welche bald das überraschende Resultat der so großen Einfachheit des Baues der Röntgenspektra erbrachte, die der damalige Stand der Atomtheorie noch nicht vorauszusehen vermochte.

Eine Fortsetzung der oben besprochenen Arbeit erschien im Jahre 1915 im Phil. Mag. Es wird dort der berechnete Geschwindigkeitsverlust beim Durchgang von β-Strahlen durch Materie mit neuen experimentellen Daten verglichen, wobei bei der Berechnung die Wahrscheinlichkeitsschwankungen mitberücksichtigt werden, welchen die Energie der einzelnen β-Teilchen unterliegt. Es wird ferner gezeigt, daß man durch Versuche über die Geschwindigkeitsabnahme von β-Teilchen die Richtigkeit der Formeln prüfen kann, welche sich auf Grund der Relativitätstheorie für Energie und Bewegungsmoment schneller Elektronen ergeben.

In neuester Zeit hat sich dann die Andeutung eines weiteren Zusammenhanges zwischen Radioaktivität und der Quantentheorie des Atombaus ergeben. Die β-Teilchen, die das zerfallende Atom verlassen, zeigen meist eine diskrete Geschwindigkeitsverteilung, und es wurde bereits im Jahre 1912 von *Rutherford*[3]) bemerkt, daß eine Quantenrelation zwischen der Energie dieser β-Teilchen besteht. Eine nähere Untersuchung des Zusammenhanges zwischen den bei radioaktiven Umwandlungen ausgesandten β- und γ-Strahlen führte *Ellis*[4]) und *Meitner*[5]) zur Erkenntnis, daß zumindest die härteren γ-Strahlen dem Kern entstammen, und daß ein einfacher Zusammenhang zwischen der Energie der dem Kern entstammenden γ-Strahlen und den aus den Elektronengruppen durch die γ-Impulse sekundär erzeugten β-Strahlen besteht. Ein Vergleich der Energie der verschiedenen, bei derselben Umwandlung ausgesandten γ-Impulse zeigte dann, daß auch zwischen diesen eine Quantenrelation besteht, was den Gedanken eines Aufbaues der Atomkerne aus α- und β-Teilchen auf einer ähnlichen Art nahelegt, wie nach der Bohrschen Anschauung die Atome aufgebaut sind.

[2]) vgl. auch Phil. Mag. *26*, 500, 1913.

[3]) Phil. Mag. *24*, 453, 1912.

[4]) Proc. Roy. Soc. *99*, 261, 1921; *101*, 1. 1922.

[5]) Zs. f. Phys. *9*, 131, 145, 1922; vgl. auch *Smekal*, Zs. f. Phys. *10*, 275, 1922 und *Rosseland*, Zs. f. Phys. *14*, 173, 1923.

# Über den Bau der Atome[1]).

*Von N. Bohr, Kopenhagen.*

### *Das allgemeine Bild des Atoms.*

Der gegenwärtige Stand der Atomtheorie ist dadurch charakterisiert, daß wir nicht nur die Existenz der Atome als unzweifelhaft erwiesen betrachten können, sondern sogar annehmen dürfen, daß wir eine eingehende Kenntnis der Bausteine der einzelnen Atome besitzen. Es wird bei dieser Gelegenheit nicht möglich sein, Ihnen einen Überblick über die Entwicklung der Wissenschaft zu geben, die zu diesem Resultat geführt hat. Ich will bloß an die Entdeckung der *Elektronen* am Ende des vorigen Jahrhunderts erinnern, welche die direkte Bestätigung und schließliche Abklärung der Vorstellungen von der atomistischen Natur der Elektrizität brachte, die sich seit *Faradays* Entdeckung der elektrolytischen Grundgesetze und der elektrochemischen Theorie von *Berzelius* langsam entwickelt hatten, und die ihren schönsten Triumph fanden in der elektrolytischen Dissoziationstheorie von *Arrhenius*. Die Entdeckung der Elektronen und die Klarlegung ihrer Eigenschaften war das Resultat der Arbeiten einer großen Zahl von Forschern, unter denen besonders *Lenard* und *J. J. Thomson* genannt werden können. Namentlich der letztgenannte Forscher hat durch seinen gedankenreichen Versuch, Vorstellungen über den Bau der Atome auf Grund der Elektronentheorie zu entwickeln, einen bedeutungsvollen Beitrag zur Entwicklung der Atomtheorie geliefert. Der vorläufige Schlußstein der Entwicklung unserer Kenntnis der Bausteine der Atome wurde jedoch durch die Entdeckung der *Atomkerne* erreicht, die man *Rutherford* verdankt, dessen Arbeiten über die um die Jahrhundertwende entdeckten radioaktiven Stoffe in so vielen Hinsichten die physikalische und chemische Wissenschaft bereichert haben.

Nach unseren jetzigen Vorstellungen ist ein Atom eines Elementes aufgebaut aus einem Kern, der eine positive elektrische Ladung hat und der der Sitz von weitaus dem größten Teil der Masse des Atoms ist, sowie aus einer Anzahl von Elektronen, die alle dieselbe negative Ladung und dieselbe Masse haben, und die sich in Abständen vom Kern bewegen, die außerordentlich groß sind im Vergleich mit den eigenen Dimensionen des Kerns und der Elektronen. Dieses Bild weist beim ersten Anblick eine außerordentliche Ähnlichkeit auf mit einem Planetensystem, so wie wir es von unserem Sonnensystem kennen. Ebenso wie die einfachen Gesetze für den Bau der Himmelskörper nahe mit dem Umstand zusammenhängen, daß die Dimensionen der einzelnen Körper klein sind im Verhältnis zu ihren Bahnen, führt der entsprechende Sachverhalt beim Atombau ein unmittelbares Verständnis eines wesentlichen Zuges der Naturerscheinungen mit sich, soweit diese von den Eigenschaften der Elemente abhängen. Dieser läßt uns nämlich verstehen, daß diese Eigenschaften in zwei scharf getrennte Klassen geschieden werden können. Zur ersten Klasse gehören die meisten von den gewöhnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente wie Zustandsform, Farbe und chemische Reaktionsfähigkeit. Diese Eigenschaften hängen ab von der Bewegung des Elektronensystems und der Weise, in der diese Bewegung durch verschiedene äußere Einwirkungen geändert wird. Infolge der großen Masse des Kerns im Verhältnis zu der der Elektronen und seiner geringen Größe im Verhältnis zu der der Elektronenbahnen wird die Bewegung des Elektronensystems nur in geringem Grad von der Masse des Kerns abhängen und mit außerordentlich großer Annäherung durch die gesamte elektrische Ladung des Kerns bestimmt sein. Namentlich wird der innere Bau des Kerns und die Art, wie die Elektrizität und die Masse auf die einzelnen Partikeln des Kerns verteilt ist, auf die Beschaffenheit des den Kern umgebenden Elektronensystems einen verschwindend geringen Einfluß haben. Der Bau des Kerns ist andererseits entscheidend für die zweite Klasse der Eigenschaften der Elemente, die in der Radioaktivität der Elemente zutage tritt. In den radioaktiven Prozessen beobachten wir ja eine Explosion der Kerne, wobei positive und negative Teilchen, sogenannte α- und β-Teilchen, mit außerordentlich großen Geschwindigkeiten von diesen ausgeschleudert werden. Unsere Vorstellungen vom Atombau geben uns deshalb eine unmittelbare Erklärung für den vollständigen Mangel eines Zusammenhanges zwischen den zwei Klassen von Eigenschaften der Elemente, der (wie bekannt) am deutlichsten in der Existenz von Elementen zum Ausdruck kommt, die mit außerordentlich großer Näherung dieselben gewöhnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften besitzen, obwohl die Atomgewichte nicht dieselben und die radioaktiven Eigenschaften vollständig verschieden sind. Solche Elemente, deren Existenz zuerst in den Untersuchungen *Soddys* und anderer Forscher über die chemischen Eigenschaften der radioaktiven Elemente zutage

[1]) Vortrag, gehalten in Stockholm, den 11. Dezember 1922, anläßlich der Entgegennahme des Nobelpreises für Physik für das Jahr 1922. Ins Deutsche übersetzt von W. Pauli jr.

getreten ist, werden gemäß der Klassifikation der Elemente nach den gewöhnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften als *Isotope* bezeichnet. Ich brauche hier nicht näher zu besprechen, wie es sich in den späteren Jahren gezeigt hat, daß die Isotopie nicht nur bei radioaktiven Stoffen auftritt, sondern auch bei Elementen von der gewöhnlichen beständigen Natur, indem eine große Anzahl von diesen, die bisher als unzusammengesetzt angesehen wurden, nach *Astons* wohlbekannten Untersuchungen sich als aus einem Gemisch von Isotopen mit verschiedenen Atomgewichten bestehend erwiesen haben. Die Frage nach dem inneren Bau der Kerne, der nicht am wenigsten diese Untersuchungen großes Interesse gegeben haben, ist bis jetzt nur wenig geklärt, obzwar ein Weg zu ihrer Erforschung eröffnet ist durch *Rutherfords* Untersuchungen über Spaltung von Atomkernen durch Bombardement mit α-Strahlen, von denen gesagt werden kann, daß sie eine neue Epoche in der Naturwissenschaft eingeleitet haben, da es hier zum ersten Mal geglückt ist, künstlich ein Element in ein anderes zu verwandeln. Im folgenden wollen wir uns jedoch darauf beschränken, die gewöhnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente zu betrachten, und die Versuche, die gemacht wurden, um diese auf Grund der genannten Vorstellungen vom Atombau zu erklären.

Wie wohlbekannt, lassen sich die Elemente, was ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften betrifft, in einem sogenannten *natürlichen System* anordnen, das eine eigentümliche Verwandtschaft zwischen den verschiedenen Elementen zutage treten läßt. Wie zuerst von *Mendelejeff* und *Lothar Meyer* gezeigt wurde, weisen die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Elemente eine ausgesprochene Periodizität auf, wenn die Elemente in einer Reihenfolge angeordnet werden, die in der Hauptsache mit der Reihenfolge der wachsenden Atomgewichte zusammenfällt. Eine Übersicht über das natürliche oder periodische System der Elemente ist in Fig. 1 gegeben, wo jedoch die Elemente nicht in der Weise angeordnet sind, die bei der gewöhnlichen Darstellung des Systems benutzt wird, sondern mit einer Modifikation einer Darstellungsweise, die zuerst vom dänischen Chemiker *Julius Thomsen* angegeben ist, der auch auf diesem Gebiet bedeutende Beiträge geliefert hat. In der Figur sind die Elemente mit ihrem gewöhnlichen chemischen Zeichen bezeichnet und die verschiedenen vertikalen Kolonnen geben die sogenannten Perioden an. Elemente in aufeinanderfolgenden Kolonnen, die homologe chemische und physikalische Eigenschaften besitzen, sind durch Striche verbunden. Die vierkantigen Parenthesen um gewisse Reihen von Elementen in den späteren Perioden, deren Eigenschaften typische Abweichungen von der erwähnten einfachen Periodizität bei den Elementen in den ersten Perioden aufweisen, haben eine Bedeutung, auf die wir im Folgenden zurückkommen werden.

Bei der Entwicklung unserer Vorstellungen vom Atombau haben die charakteristischen Züge des natürlichen Systems eine überraschend einfache Beleuchtung bekommen. So sind wir dazu geführt worden, anzunehmen, daß die Zahl, die in der Figur den verschiedenen Elementen beigefügt ist und die die Stelle des betreffenden Elementes im System angibt, die sogenannte Atomnummer, gerade gleich ist der Anzahl von Elektronen, die sich im neutralen Atom um den Kern bewegen. Dieses einfache Gesetz ist, wenn auch in unvollkommener Form, zuerst von *van den Broek* aufgestellt worden, nachdem es durch Bestimmungen der Anzahl der Elektronen im Atom gemäß von *J. J. Thomson* entwickelter Methoden sowie durch *Rutherfords* Untersuchungen, die eine direkte Messung der Ladung des Atomkernes gestatteten, nahegelegt war. Wie wir sehen werden, hat das in Rede stehende Gesetz auf viele verschiedene Weisen überzeugende Stützen erhalten, besonders durch *Moseleys* berühmte Untersuchungen über die Röntgenspektren der Elemente. Ich kann hier vielleicht auch daran erinnern, wie der einfache Zusammenhang zwischen Atomnummer und Kernladung zum unmittelbaren Verständnis des Gesetzes führt, welches die Untersuchungen der Änderungen in den chemischen Eigenschaften der radioaktiven Elemente, die auf die Aussendung von α- oder β-Strahlen folgen, zutage gebracht haben, und das in dem sogenannten *radioaktiven Verschiebungsgesetz* einen so einfachen Ausdruck fand.

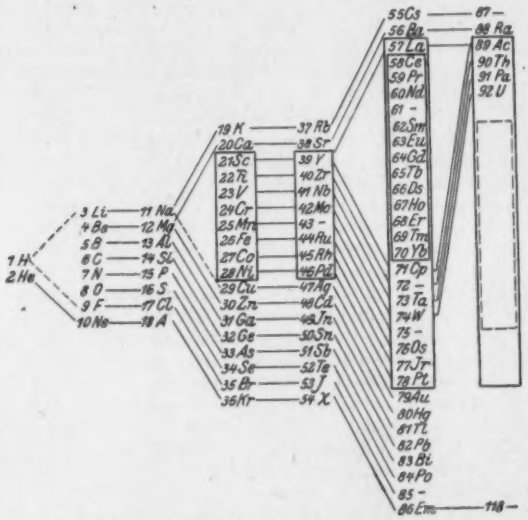



Fig. 1. Das natürliche System der Elemente.

*Stabilität des Atoms und elektrodynamische Theorie.*

Sobald wir versuchen, eine nähere Verbindung zwischen den Eigenschaften der Elemente und dem Bau der Atome zu erreichen, stoßen wir jedoch auf tiefliegende Schwierigkeiten, indem sich zeigt, daß trotz der früher erwähnten Analogie eine Wesensverschiedenheit zwischen einem Atom und einem Planetensystem besteht. Die Bewegungen der Körper in einem Planetensystem werden, obwohl sie das allgemeine Schweregesetz befolgen, durch dieses Gesetz allein nicht vollkommen bestimmt sein, sondern werden wesentlich von der Vorgeschichte des Systems abhängen. So ist die Länge des Jahres nicht allein durch die Massen der Sonne und der Erde bestimmt, sondern zugleich durch die Verhältnisse, die bei der Bildung des Sonnensystems geherrscht haben und von denen wir nicht im einzelnen Kenntnis haben. Sobald sich eines Tages durch unser Sonnensystem ein fremder Himmelskörper bewegen würde, der der Erde nahekommt, müßten wir ferner darauf vorbereitet sein, daß die Länge des Jahres von diesem Tag an von der gegenwärtigen wesentlich verschieden sein könnte. Ganz anders verhält es sich mit den Atomen. Die bestimmten unveränderlichen Eigenschaften der Elemente fordern nämlich, daß der Zustand eines Atoms durch äußere Einwirkungen nicht bleibende Veränderungen erleiden kann. Sobald das Atom wieder sich selbst überlassen wird, müssen sich die Atomteilchen in einer Weise ordnen und bewegen, die vollkommen bestimmt ist durch die elektrischen Ladungen und Massen der Teilchen. Das schlagendste Zeugnis hiervon haben wir wohl in den Spektren, d. h. in der Beschaffenheit der Strahlung, die unter Umständen von den Stoffen ausgesandt werden kann, und die mit Hilfe von geeigneten Apparaten mit so außerordentlicher Genauigkeit untersucht werden kann. Wie wohl bekannt, sind die Wellenlängen für die Linien in den Spektren der Stoffe, die in vielen Fällen sogar mit größerer Genauigkeit als eins zu einer Million gemessen werden können, unter denselben äußeren Umständen innerhalb der Meßgenauigkeit stets dieselben, ganz unabhängig von der Behandlung, der die Stoffe vorher unterworfen waren. Auf diesem Sachverhalt beruht ja gerade die Spektralanalyse, die den Chemikern ein so unschätzbares Hilfsmittel beim Nachspüren von Elementen gewesen ist, und die uns die Erkenntnis gebracht hat, daß sich selbst auf den fernsten Himmelskörpern Elemente mit genau denselben Eigenschaften befinden wie hier auf der Erde.

Auf Grund unseres Bildes vom Atombau ist es also nicht möglich, solange wir uns allein auf die gewöhnlichen mechanischen Gesetze stützen, von der charakteristischen *Stabilität der Atome* Rechenschaft zu geben, die eine Erklärung der Eigenschaften der Elemente fordert. Die Sache steht in keiner Weise günstiger, wenn wir in die Betrachtungen die wohlbekannten elektrodynamischen Gesetze einbeziehen, die auf Grund der großen Entdeckungen von *Örsted* und *Faraday* in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts von *Maxwell* aufgestellt wurden. *Maxwells* Theorie erwies sich nicht nur imstande, von den schon bekannten elektrischen und magnetischen Erscheinungen Rechenschaft zu geben, sondern feierte bekanntlich ihren großen Triumph durch die Voraussage der von *Hertz* entdeckten elektromagnetischen Wellen, die jetzt in so großem Umfang in der drahtlosen Telegraphie verwendet werden. Eine Zeitlang schien es auch, als ob die Theorie in ihrer namentlich von *Lorentz* und *Larmor* ausgearbeiteten Anpassung an die atomistische Auffassung der Elektrizität berufen war, für eine Erklärung der Eigenschaften der Elemente in den Einzelheiten eine Grundlage zu geben. Ich brauche nur an das große Aufsehen zu erinnern, das entstand, als *Lorentz* bald nach *Zeemans* Entdeckung der eigentümlichen Veränderung, die Spektrallinien erleiden, wenn der leuchtende Stoff in ein magnetisches Feld gebracht wird, eine ungezwungene und einfache Erklärung der Hauptzüge dieses Phänomens geben konnte. *Lorentz* nahm an, daß die Strahlung, die wir in einer Spektrallinie beobachten, von einem Elektron ausgesandt wird, das eine harmonische Schwingung um eine Gleichgewichtslage vollführt, und zwar in ganz derselben Weise wie elektromagnetische Wellen in der drahtlosen Telegraphie infolge der elektrischen Schwingungen in der Antenne ausgesandt werden, und er zeigte, wie die von *Zeeman* beobachtete Änderung der Spektrallinien genau den Änderungen in der Bewegung des schwingenden Elektrons entspricht, von denen erwartet werden mußte, daß sie vom Magnetfeld hervorgebracht werden. Es erwies sich jedoch nicht als möglich, auf dieser Grundlage eine nähere Erklärung der Spektren der Elemente oder bloß des allgemeinen Typus der Gesetze durchzuführen, die mit großer Genauigkeit für die Wellenlängen der Linien dieser Spektren gelten, und die durch die bekannten Arbeiten von *Balmer*, *Rydberg* und *Ritz* klargelegt wurden. Nachdem wir Aufklärungen über den Atombau erhalten haben, treten diese Schwierigkeiten noch klarer zutage, da wir, solange wir uns an die klassische elektrodynamische Theorie halten, nicht einmal verstehen, daß wir überhaupt aus scharfen Linien bestehende Spektren erhalten. Ja, diese Theorie ist überhaupt unvereinbar mit der Annahme der Existenz von Atomen mit dem beschriebenen Bau, indem die Bewegung der Elektronen eine ständige Energieausstrahlung des Atoms fordern würde, die nicht aufhören würde, bevor die Elektronen in den Kern gefallen wären.

*Entstehung der Quantentheorie.*

Einen Ausweg, um die verschiedenen genannten Schwierigkeiten zu überwinden, hat man indessen durch die Einführung von Betrachtungen

gefunden, die der sogenannten *Quantentheorie* entnommen sind, und die einen vollständigen Bruch mit den Vorstellungen bedeuten, die bisher bei einem Versuch zur Erklärung der Naturerscheinungen benutzt worden sind. Der erste Keim zu dieser Theorie wurde bekanntlich von *Planck* im Jahre 1900 gelegt durch seine Untersuchungen über das Gesetz der Wärmestrahlung, das infolge seiner Unabhängigkeit von speziellen Eigenschaften der Stoffe, als Prüfstein für die Anwendbarkeit der Gesetze der klassischen Physik auf Atomprozesse besonders geeignet war. *Planck* betrachtete das Strahlungsgleichgewicht zwischen einer Anzahl von Systemen derselben Beschaffenheit wie die, auf die *Lorentz* seine Theorie des Zeemaneffektes basiert hatte, und konnte nicht nur zeigen, daß die klassische Elektrodynamik von den Wärmestrahlungsphänomenen nicht Rechenschaft zu geben vermochte, sondern auch, daß sich eine vollkommene Übereinstimmung mit dem Wärmestrahlungsgesetz erreichen ließ, wenn man — im bestimmtesten Widerspruch zur klassischen Theorie — annahm, daß die Energie des schwingenden Elektrons sich nicht kontinuierlich verändern kann, sondern nur in einer solchen Weise, daß die Energie des Systems stets einer ganzen Zahl von sogenannten „Energiequanten" gleich ist. Die Größe eines solchen Quantums ergab sich als proportional der Schwingungszahl des Partikels, von der in Anknüpfung an die klassische Theorie angenommen wurde, daß sie die gleiche ist wie die Schwingungszahl der emittierten Strahlung. Der Proportionalitätsfaktor, die sogenannte Plancksche Konstante, mußte gemäß dem Charakter der Betrachtungen als eine neue universelle Naturkonstante analog der Lichtgeschwindigkeit und der Ladung und Masse des Elektrons angesehen werden.

*Plancks* überraschendes Resultat stand anfangs vollständig isoliert in der Naturwissenschaft, fand aber wenige Jahre später durch *Einsteins* bedeutungsvolles Eingreifen in dieses Gebiet eine vielseitige Anwendung. Erstens machte *Einstein* darauf aufmerksam, daß die Forderung der Begrenzung der Werte der Schwingungsenergie der Partikeln durch Untersuchungen über den Wärmeinhalt von kristallinischen Körpern geprüft werden kann, da man es in diesen gerade mit ähnlichen Schwingungen zu tun hat, zwar nicht mit Schwingungen eines einzelnen Elektrons, aber mit solchen des ganzen Atoms um Gleichgewichtslagen im Kristallgitter. Die Übereinstimmung mit *Plancks* Theorie, die *Einstein* hier bald nachweisen konnte, ist bekanntlich durch spätere Arbeiten verschiedener Autoren in sehr bedeutungsvoller Weise ausgebaut worden. Sodann hob *Einstein* eine andere Konsequenz von *Plancks* Resultat hervor, nämlich daß Strahlungsenergie von den schwingenden Partikeln nur in sogenannten „Strahlungsquanten" emittiert oder absorbiert werden kann, deren Größe gleich ist dem Produkt von *Plancks* Konstante und der Schwingungszahl. In seinen Bestrebungen, diesem Resultat eine anschauliche Bedeutung zu geben, wurde *Einstein* zur Aufstellung der sogenannten „Lichtquantenhypothese" geführt, nach der die Strahlungsenergie im Gegensatz zu *Maxwells* elektromagnetischer Lichttheorie sich nicht in elektromagnetischen Wellen fortpflanzen sollte, sondern in Lichtatomen geringer Größe, von denen jedes gerade eine Energiemenge enthält, die einem Strahlungsquantum entspricht. Diese Vorstellung führte *Einstein* zur wohlbekannten Theorie für den lichtelektrischen Effekt, die ganz neues Licht auf dieses nach der klassischen Theorie vollständig unverständliche Phänomen warf, und deren Voraussagen in den letzten Jahren eine so genaue experimentelle Bestätigung erhalten haben, daß wir in Messungen des lichtelektrischen Effektes vielleicht das genaueste Mittel zur Bestimmung von *Plancks* Konstante besitzen. Trotz ihres Wertes als heuristisches Hilfsmittel ist aber die Lichtquantenhypothese, die den Interferenzerscheinungen vollständig fremd gegenübersteht, nicht geeignet, eine Aufklärung der Frage nach der Natur der Strahlung zu bringen. Wir brauchen ja bloß daran zu erinnern, daß die Interferenzerscheinungen unser einziges Mittel bilden, um die Beschaffenheit der Strahlung zu untersuchen und um der Schwingungszahl, die für die Größe der Lichtquanten bestimmend ist, eine nähere Bedeutung beizulegen.

In den folgenden Jahren wurden nun von verschiedenen Seiten Bestrebungen unternommen, die quantentheoretischen Gesichtspunkte auf die Frage nach dem Atombau anzuwenden, indem das Hauptgewicht bald auf die eine, bald auf die andere der von *Einstein* aus *Plancks* Resultat gezogenen Konsequenzen gelegt wurde. Als die bekanntesten Versuche in dieser Richtung, durch die jedoch keine abgeklärten Resultate erreicht wurden, kann ich die Arbeiten von *Stark, Sommerfeld, Hasenöhrl, Haas* und *Nicholson* nennen. Aus dieser Zeit stammt auch eine Arbeit des dänischen Chemikers *Bjerrum*, die, obwohl sie nicht direkt den Atombau ins Auge faßt, von Bedeutung für die Entwicklung der Quantentheorie gewesen ist. *Bjerrum* machte 1912 darauf aufmerksam, daß sich die Rotation der Moleküle in einem Gas durch die Änderungen gewisser Absorptionslinien mit der Temperatur untersuchen lassen müßte. Gleichzeitig hob er hervor, daß die Wirkung nicht in einer kontinuierlichen Verbreiterung der Linien bestehen sollte, so wie man es nach der klassischen Theorie erwarten mußte, die der Rotationsbewegung der Moleküle keine Einschränkung auferlegt, sondern er sagte im Zusammenhang mit der Quantentheorie voraus, daß die Linien in eine Anzahl von Komponenten aufgespalten werden müßten, entsprechend einer Folge von diskreten Rotationsmöglichkeiten der Moleküle. Diese Voraussage wurde einige Jahre später auf die schönste Weise

durch den Versuch der schwedischen Physikerin *Eva von Bahr* bestätigt, und das Phänomen muß noch immer als eines der deutlichsten Zeugnisse für die Realität der Quantentheorie betrachtet werden, wenn auch von unserem jetzigen Standpunkt seine ursprüngliche Deutung eine Modifikation hinsichtlich wesentlicher Einzelheiten erfahren hat.

*Quantentheorie des Atombaues.*

Die Frage nach der näheren Ausbildung der Quantentheorie war indessen in ein neues Licht gestellt durch *Rutherfords* Entdeckung der Atomkerne (1911). Wie wir schon gesehen haben, machte es diese Entdeckung nämlich klar, daß die klassischen Vorstellungen keine Grundlage boten für ein Verständnis der allerwesentlichsten Eigenschaften der Atome. Man wurde deshalb dazu geführt, eine Formulierung der Prinzipien der Quantentheorie zu suchen, die geeignet war, den Forderungen nach der Stabilität des Atombaues und nach der Beschaffenheit der von den Atomen emittierten Strahlung, welche die beobachteten Eigenschaften verlangen, unmittelbar entgegenzukommen. Eine solche Formulierung wurde 1913 vom Vortragenden vorgeschlagen durch die Aufstellung von zwei *Postulaten*, deren Inhalt folgendermaßen wiedergegeben werden kann:

I. Unter den denkbaren Bewegungszuständen in einem Atomsystem befinden sich eine Anzahl sogenannter *stationärer Zustände*, von denen zwar angenommen wird, daß die Bewegung der Partikeln in diesen Zuständen in bedeutendem Umfang die klassischen mechanischen Gesetze befolgt, die sich aber durch eine eigentümliche, mechanisch unerklärbare Stabilität auszeichnen, die mit sich bringt, daß jede bleibende Veränderung in der Bewegung des Systems in einem vollständigen Übergang von einem stationären Zustand zu einem anderen bestehen muß.

II. Während im Widerspruch zur klassischen elektromagnetischen Theorie keine Ausstrahlung in den stationären Zuständen selbst stattfindet, kann ein *Übergangs*prozeß zwischen zwei stationären Zuständen von einer Aussendung elektromagnetischer Strahlung begleitet sein, welche dieselbe Beschaffenheit hat, wie diejenige, die nach der klassischen Theorie von einem elektrischen Teilchen emittiert würde, das eine harmonische Schwingung mit konstanter Schwingungszahl vollführt. Diese Schwingungszahl $\nu$ steht jedoch in keinem einfachen Zusammenhang mit der Bewegung der Teilchen des Atoms, sondern ist gegeben durch die Bedingung:

$$h\nu = E' - E''$$

worin $h$ *Plancks* Konstante und $E'$ und $E''$ die Werte für die Atomenergie in den zwei stationären Zuständen bedeuten, die den Anfangs- und Endzustand des Strahlungsprozesses bilden. Umgekehrt kann eine Bestrahlung des Atoms mit elektromagnetischen Wellen dieser Schwingungszahl zu einem Absorptionsprozeß Anlaß geben, durch den das Atom vom letzteren Zustand zum ersteren zurückgeführt wird.

Während das erste Postulat die allgemeine Stabilität der Atome ins Auge faßt, wie sie sich in den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Elemente äußert, faßt das zweite Postulat in erster Linie die Existenz von aus scharfen Linien bestehenden Spektren ins Auge. Zugleich bot die in das letztere Postulat eingehende quantentheoretische Beschreibung einen Ausgangspunkt dar für eine Deutung der im Vorausgehenden erwähnten empirischen Gesetze für die Spektren der Elemente. Das allgemeinste dieser Gesetze, das von *Ritz* aufgestellte *Kombinationsprinzip*, sagt aus, daß die Schwingungszahl $\nu$ für jede der Linien im Spektrum eines Elementes durch die Formel:

$$\nu = T'' - T'$$

dargestellt werden kann, wo $T''$ und $T'$ zwei sogenannte „Spektralterme" sind, die einer Mannigfaltigkeit von solchen für das betreffende Element charakteristischen Termen angehören.

Gemäß unseren Postulaten wird dieses Gesetz unmittelbar durch die Annahme interpretiert, daß das Spektrum beim Übergang zwischen einer Anzahl stationärer Zustände ausgesandt wird, in denen die numerischen Werte der Energie des Atoms gleich sind den Werten für die Spektralterme multipliziert mit *Plancks* Konstante. Diese Deutung des Kombinationsprinzips weicht von unseren gewöhnlichen elektrodynamischen Vorstellungen nicht allein dadurch ab, daß wir annehmen, daß kein einfacher Zusammenhang zwischen der Bewegung des Atoms und der emittierten Strahlung besteht, sondern die Abweichung der Betrachtungen von der Grundlage, auf der die gewöhnliche Naturbeschreibung beruht, tritt vielleicht am klarsten zutage, wenn wir daran denken, daß das Auftreten von Spektrallinien, die Kombinationen eines gewissen Spektraltermes mit verschiedenen anderen entsprechen, dahin gedeutet wird, daß die Beschaffenheit der vom Atom emittierten Strahlung nicht allein vom Zustand des Atoms beim Beginn des Strahlungsprozesses abhängig ist, sondern auch vom Zustand, in den das Atom beim Prozeß übergeführt wird. Im ersten Augenblick könnte man vielleicht erwarten, daß die besprochene formale Deutung des Kombinationsprinzips deshalb kaum in Verbindung mit den Aufklärungen über die Bausteine des Atoms gebracht werden könnte, die ja gegründet sind auf mit Hilfe der klassischen mechanischen und elektrodynamischen Gesetze gedeuteten Erfahrungen. Eine nähere Untersuchung hat jedoch gezeigt, daß sich eine enge Verbindung zwischen den verschiedenen Spektren der Elemente und dem Bau der Atome auf Grund der Postulate herstellen ließ.

*Das Wasserstoffspektrum.*

Von allen Spektren, die wir kennen, zeigt das Wasserstoffspektrum das einfachste Verhalten; die Schwingungszahlen für die Linien dieses Spektrums lassen sich bekanntlich mit großer Genauigkeit durch *Balmers* Formel:

$$\nu = K\left(\frac{1}{n''^2} - \frac{1}{n'^2}\right)$$

darstellen, worin $K$ eine Konstante und $n'$ und $n''$ zwei ganze Zahlen sind. Im Spektrum begegnen wir also einer einfachen Reihe von Spektraltermen der Form $\frac{K}{n^2}$, die mit steigender Gliednummer $n$ regelmäßig abnehmen. In Übereinstimmung mit den Postulaten müssen wir uns deshalb denken, daß jede der Linien des Wasserstoffspektrums ausgesandt wird durch einen Übergangsprozeß zwischen zwei einer Reihe angehörenden stationären Zuständen des Wasserstoffatoms, in denen der numerische Wert für die Energie des Atoms gleich ist $\frac{hK}{n^2}$. Gemäß unserem Bild vom Atombau besteht nun ein Wasserstoffatom aus einem positiven Kern und einem Elektron, das — sobald die gewöhnlichen mechanischen Vorstellungen angewandt werden können — mit großer Annäherung eine periodische elliptische Bahn mit dem Kern in einem Brennpunkt beschreibt. Wie eine einfache Rechnung zeigt, ist die große Achse der Bahn umgekehrt proportional der Arbeit, die zugeführt werden muß, um das Elektron vollständig vom Kern zu entfernen, und in Verbindung mit dem Obenstehenden müssen wir nun annehmen, daß diese Arbeit in den stationären Zuständen gerade gleich $\frac{hK}{n^2}$ ist. Wir kommen so zu einer Mannigfaltigkeit von stationären Zuständen, für welche die Achse der Elektronenbahn eine Reihe von diskreten Werten annimmt, die dem Quadrat einer ganzen Zahl proportional sind. Die nebenstehende Fig. 2 illustriert diesen Sachverhalt in schematischer Weise. Der Einfachheit halber sind die Elektronenbahnen in den stationären Zuständen als Kreise dargestellt, während die Theorie in Wirklichkeit der Exzentrizität der Bahnen keine Einschränkung auferlegt, sondern nur die Länge der großen Achse bestimmt. Die Pfeile symbolisieren die Übergangsprozesse, die der roten und grünen Wasserstofflinie $H_\alpha$ und $H_\beta$ entsprechen, deren Schwingungszahl durch die Balmerformel gegeben ist, wenn wir setzen: $n'' = 2$, $n' = 3$ und 4. Ferner sind die Übergangsprozesse angegeben, die den drei ersten Linien der von *Lyman* 1914 gefundenen Serie von ultravioletten Linien entsprechen, deren Schwingungszahlen durch die Formel gegeben sind, wenn man $n'' = 1$ setzt, sowie auch die erste Linie der ultraroten Serie, die einige Jahre früher von *Paschen* entdeckt wurde und die durch die Formel gegeben ist, wenn man $n'' = 3$ setzt.

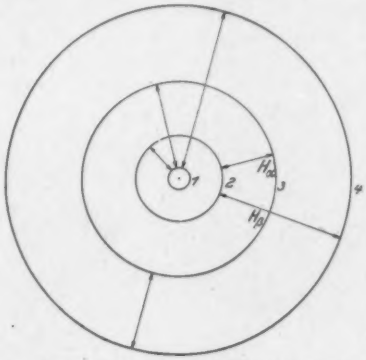



Fig. 2. Schematische Darstellung der stationären Zustände des Wasserstoffatoms.

Die besprochene Deutung des Wasserstoffspektrums führt in natürlicher Weise dazu, dieses Spektrum als Zeugnis eines Prozesses aufzufassen, durch den das Elektron vom Kern „gebunden" wird. Während der größte Spektralterm mit der Gliednummer 1 dem Endstadium des Bindungsprozesses entspricht, entsprechen die kleinen Spektralterme, die zu großen Werten der Gliednummer gehören, stationären Zuständen, die Anfangsstadien des Bindungsprozesses bezeichnen, wo die Bahnen des Elektrons noch große Dimensionen haben, und wo die Arbeit, die geleistet werden muß, um das Elektron vom Kern zu entfernen, noch klein ist. Das Endstadium des Bindungsprozesses können wir als „Normalzustand" des Atoms bezeichnen, und dieser zeichnet sich vor den anderen stationären Zuständen durch die Eigenschaft aus, daß der Zustand des Atoms gemäß den Postulaten nur durch eine Zufuhr von Energie geändert werden kann, durch die das Elektron in eine einem früheren Stadium des Bindungsprozesses entsprechende Bahn mit größeren Dimensionen übergeführt wird.

Die auf Grund der angegebenen Deutung des Spektrums berechnete Größe der Elektronenbahn im Normalzustand stimmt ungefähr überein mit den Werten für die Größe der Atome der Elemente, die man mit Hilfe der kinetischen Gastheorie aus den Eigenschaften der Gase berechnet hatte. Da wir aber als eine unmittelbare Folge der von den Postulaten geforderten Stabilität der stationären Zustände annehmen müssen, daß die Wechselwirkung zwischen zwei Atomen während eines Zusammenstoßes sich nicht vollständig mit Hilfe der klassischen mechanischen Gesetze beschreiben läßt, kann ein Vergleich zwischen diesen Größen auf der hier beschriebenen Grundlage nicht näher verfolgt werden.

Eine innigere Verbindung zwischen dem Spektrum und dem Atommodell wird indessen durch eine Untersuchung der Bewegung in denjenigen stationären Zuständen erhalten, wo die Gliednummer groß ist, und wo die Größe der

Elektronenbahn sowie ihre Umlaufszahl sich nur verhältnismäßig wenig ändert, wenn wir von einem stationären Zustand zum folgenden gehen. Es konnte nämlich gezeigt werden, daß die Schwingungszahl der Strahlung, die beim Übergang zwischen zwei stationären Zuständen ausgesandt wird, bei denen der Unterschied der Gliednummern klein ist im Verhältnis zur eigenen Größe dieser Nummern, sehr nahe zusammenfällt mit der Schwingungszahl einer der harmonischen Schwingungskomponenten, in welche die Elektronenbewegung aufgelöst werden kann, und also auch mit der Schwingungszahl eines der Wellensysteme in der Strahlung, die gemäß den klassischen elektrodynamischen Gesetzen infolge der Bewegung des Elektrons ausgesandt würde. Die Forderung, daß ein solches Zusammenfallen in der besprochenen Grenze, wo die stationären Zustände relativ nur wenig voneinander abweichen, stattfindet, ist gleichbedeutend damit, daß die Konstante in der Balmerformel durch die Relation ausgedrückt werden kann:

$$K = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3}$$

wo $e$ und $m$ bzw. Ladung und Masse des Elektrons bedeuten, während $h$ *Plancks* Konstante ist. Diese Relation hat sich tatsächlich als erfüllt erwiesen innerhalb der beträchtlichen Genauigkeit, mit der die Werte der eingehenden Größen $e$, $m$ und $h$, besonders nach den schönen Untersuchungen von *Millikan*, bekannt sind.

Dieses Resultat bedeutet nicht nur einen Nachweis einer Verbindung zwischen dem Wasserstoffspektrum und dem Modell für das Wasserstoffatom, die so eng war, wie wir es überhaupt im Hinblick auf die Abweichung der Postulate von den klassischen mechanischen und elektrodynamischen Gesetzen hoffen konnten, sondern gibt zugleich einen Fingerzeig, wie die Quantentheorie trotz des eingreifenden Charakters dieser Abweichung doch als eine natürliche Umbildung der Grundbegriffe der klassischen Elektrodynamik aufgefaßt werden kann. Auf diese bedeutungsvolle Frage werden wir im Folgenden zurückkommen. Zuerst wollen wir darlegen, wie die Erklärung des Wasserstoffspektrums auf Grund der Postulate sich als geeignet erwies, auf verschiedene Weise die Verwandtschaft zwischen den Eigenschaften der verschiedenen Elemente zu beleuchten.

### *Verwandtschaftsbeziehungen zwischen den Elementen.*

Die im Obenstehenden dargelegten Betrachtungen lassen eine unmittelbare Anwendung auf den Prozeß zu, durch den ein Elektron von einem Kern mit willkürlich gegebener Ladung gebunden wird. Die Ausführung der Rechnung führt zu dem Schluß, daß in einem stationären Zustand, der einem gegebenen Wert der Zahl $n$ entspricht, die große Achse der Bahn umgekehrt proportional ist zur Kernladung, während die Arbeit, die zur Entfernung des Elektrons vom Kern erforderlich ist, direkt proportional ist dem Quadrat der Kernladung. Das Spektrum, das während der Bindung eines Elektrons von einem Kern mit $N$ mal größerer Ladung, als der des Wasserstoffkernes ausgesandt wird, kann daher durch die Formel dargestellt werden:

$$\nu = N^2 K \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n''^2} \right)$$

Wenn wir in dieser Formel $N$ gleich 2 setzen, erhalten wir ein Spektrum, das eine Linienreihe im sichtbaren Spektralgebiet enthält, die einige Jahre früher in gewissen Sternspektren beobachtet war, und die von *Rydberg* auf Grund der engen Analogie mit den durch die Balmerformel dargestellten Linienreihen dem Wasserstoff zugeschrieben war. Es war niemals geglückt, diese Linien im reinen Wasserstoff zu erzeugen, aber unmittelbar vor der Aufstellung der Theorie des Wasserstoffspektrums war es *Fowler* gelungen, die besprochene Linienreihe dadurch zu beobachten, daß er starke Entladungen durch eine Mischung von Wasserstoff und Helium gehen ließ. Auch dieser Forscher nahm indessen die Linien als Wasserstofflinien an, da man nach den damaligen Erfahrungen nicht darauf vorbereitet war, daß zwei verschiedene Stoffe Eigenschaften zeigen könnten, die eine so große Ähnlichkeit besitzen, wie die, welche das besprochene Spektrum und das Wasserstoffspektrum aufweisen. Auf Grund der Theorie wurde es jedoch klar, daß die beobachteten Linien einem *Heliumspektrum* angehören müßten, das bloß nicht so wie das gewöhnliche Heliumspektrum vom neutralen Atom ausgesandt wird, sondern von einem ionisierten Heliumatom, das ja aus einem einzigen Elektron besteht, das sich um einen Kern mit doppelter Ladung bewegt. Damit war ein neuer Zug in der Verwandtschaft zwischen den Eigenschaften der Elemente zutage getreten, von einer Art, die genau unseren jetzigen Vorstellungen vom Atombau entspricht, nach denen die physikalischen und chemischen Eigenschaften eines Elementes in erster Linie allein durch die elektrische Ladung des Atomkerns bedingt sind.

Bald nach der Aufklärung dieser Frage wurde das Vorhandensein einer allgemeinen Verwandtschaft ähnlicher Art zwischen den Eigenschaften der Elemente an den Tag gebracht durch *Moseleys* wohlbekannte Untersuchungen über die charakteristischen *Röntgenspektren* der Elemente, die durch *Laues* Entdeckung der Interferenz der Röntgenstrahlen in Kristallen und die darauf fußenden Untersuchungen von *W. H.* und *W. L. Bragg* ermöglicht war. Es zeigte sich nämlich, daß die Röntgenspektren der verschiedenen Elemente einen viel einfacheren Bau und eine viel größere Ähnlichkeit untereinander aufweisen als die optischen Spektren der Elemente, und namentlich zeigte sich, daß die Spektren sich von Element zu Element in einer Weise ändern, die genau der obenstehenden Formel für das Spektrum ent-

spricht, das bei der Bindung eines Elektrons durch einen Kern ausgesandt wird, wenn in dieser Formel $N$ der Atomnummer des betreffenden Elementes gleichgesetzt wird. Ja, diese Formel zeigte

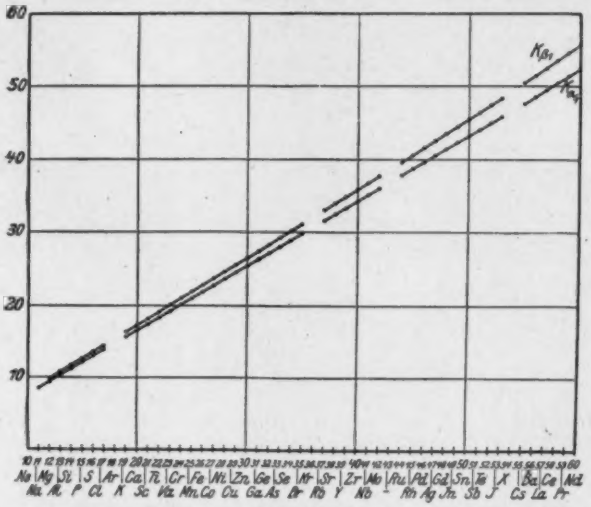



**Fig. 3. Die Quadratwurzel aus der Schwingungszahl zweier charakteristischer Röntgenlinien in ihrer Abhängigkeit von der Atomnummer.**

sich sogar imstande, mit beträchtlicher Näherung die Schwingungszahlen für die stärksten Röntgenlinien wiederzugeben, wenn man für $n'$ und $n''$ kleine ganze Zahlen einsetzt. Diese Entdeckung war in vieler Hinsichten von großer Bedeutung. Erstens war die Verwandtschaft zwischen den Röntgenspektren der verschiedenen Elemente so einfach, daß es möglich war, die Atomnummern eindeutig für alle bekannten Elemente festzulegen und dadurch mit Sicherheit die Atomnummern für alle solche bisher unbekannten Elemente vorauszusagen, denen ein Platz im natürlichen System zukommt. In Fig. 3 sind für zwei charakteristische Röntgenlinien der sogenannten $K$-Gruppe, die das größte Durchdringungsvermögen besitzt, die Quadratwurzeln der Schwingungszahlen in ihrer Abhängigkeit von der Atomnummer dargestellt. Mit sehr großer Näherung liegen die Punkte auf geraden Linien, deren gleichmäßiger Verlauf dadurch bedingt ist, daß bei den für die Atomnummer angesetzten Werten nicht nur auf bekannte Elemente Rücksicht genommen ist, sondern daß, wie wir sehen, überdies zwischen den Elementen Molybdän (42) und Ruthenium (44) ein Platz offen gelassen ist, so wie es auch in *Mendelejeffs* ursprünglicher Darstellung des natürlichen Systems der Elemente angenommen war. Ferner gaben die einfachen Gesetze für die Röntgenspektren eine Bestätigung der allgemeinen theoretischen Vorstellungen, sowohl was den Grundzug des Atombaues betrifft, als in bezug auf die Gesichtspunkte, die der Erklärung der Spektren zugrunde gelegt waren. Die Ähnlichkeit zwischen den Röntgenspektren und dem Spektrum, das bei der Bindung eines einzigen Elektrons durch den Atomkern ausgesandt wird, beruht nämlich einfach darauf, daß es sich bei den Röntgenspektren um Übergänge zwischen stationären Zuständen handelt, die von Änderungen der Bewegung eines Elektrons im inneren Gebiet des Atoms begleitet sind, wo der Einfluß der Anziehung des Kerns überwiegend ist verglichen mit den abstoßenden Kräften von seiten der anderen Elektronen.

Die Verwandtschaft zwischen den anderen Eigenschaften der Elemente ist oft von einem viel mehr verwickelten Charakter, was davon herrührt, daß es sich hier um Prozesse handelt, die Bewegungen der Elektronen in den äußeren Teilen des Atoms betreffen, wo die Kräfte, welche die Elektronen aufeinander ausüben, von derselben Größenordnung sind wie die Anziehung des Ker.

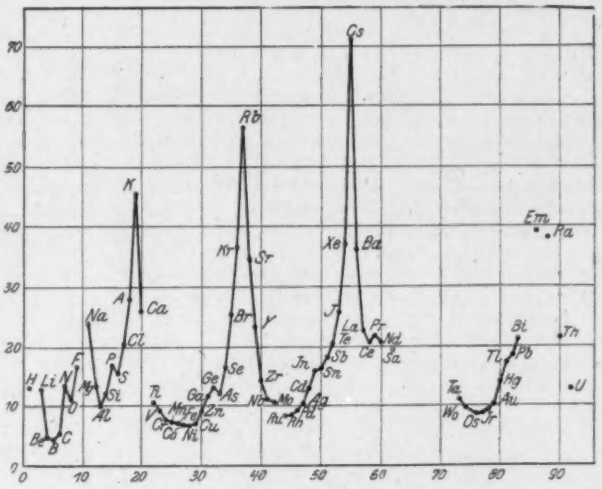



**Fig. 4. Abhängigkeit des Atomvolumens der Elemente von der Atomnummer.**

nes, und wo deshalb das genauere Wechselspiel der Elektronen im Atom eine entsprechende Rolle spielt.

Ein charakteristisches Beispiel für einen solchen Sachverhalt wird durch die Raumerfüllung der Elemente gegeben. Bekanntlich machte schon *Lothar Meyer* auf die eigentümliche periodische

Veränderung aufmerksam, welche das Verhältnis von Atomgewicht und Dichte, das sogenannte Atomvolumen, innerhalb des Systems der Elemente aufweist. Einen Eindruck von dieser Veränderung gibt Fig. 4, in der das Atomvolumen als Funktion der Atomnummer dargestellt ist. Ein größerer Gegensatz als zwischen dieser und der vorigen Figur ist kaum denkbar. Während die Röntgenspektren gleichmäßig mit der Atomnummer variieren, zeigen die Atomvolumina eine ausgesprochen periodische Änderung, die genau der Änderung in den chemischen Eigenschaften der Elemente entspricht, die im natürlichen System der Elemente zum Ausdruck kommt.

Ein ganz ähnlicher Sachverhalt spiegelt sich in den gewöhnlichen optischen Spektren der Elemente wieder. Trotz der großen Verschiedenheiten, die diese Spektren aufweisen, war es hier doch schon vor vielen Jahren *Rydberg* gelungen, einer gewissen allgemeinen Verwandtschaft zwischen dem Wasserstoffspektrum und den Spektren der anderen Elemente nachzuspüren. Obwohl die Spektrallinien der Elemente mit höherer Atomnummer als Kombinationen einer mehr verwickelten Mannigfaltigkeit von Spektraltermen auftreten, die nicht einfach einer Reihe von ganzen Zahlen zugeordnet werden kann, können die Spektralterme doch in Reihen geordnet werden, von denen jede für sich eine große Ähnlichkeit mit der Termreihe im Wasserstoffspektrum aufweist. Diese Ähnlichkeit zeigt sich darin, daß der empirische Ausdruck für die Terme in jeder Reihe mit großer Genauigkeit in der Form $\frac{K}{(n+a_k)^2}$ geschrieben werden kann, wo $K$ dieselbe Konstante wie diejenige ist, die im Wasserstoffspektrum auftritt, und die oft *Rydbergs* Konstante genannt wird, während $n$ die Gliednummer und $a_k$ eine für die verschiedenen Reihen verschiedene Konstante ist. Dieses Verwandtschaftsverhältnis zum Wasserstoffspektrum führt uns unmittelbar dazu, die besprochenen Spektren als die letzte Stufe eines Prozesses aufzufassen, durch den das neutrale Atom durch Einfangung und Bindung der Elektronen vom Kern nacheinander gebildet wird. Es ist nämlich klar, daß das zuletzt eingefangene Elektron während der Anfangsstadien des Bindungsprozesses, in denen seine Bahn noch groß ist im Verhältnis zu den Bahnen der früher gebundenen Elektronen, Kräften von seiten des Kerns und dieser Elektronen unterworfen sein wird, die nur wenig abweichen von den Kräften, mit denen das Elektron im Wasserstoffatom während seiner Bewegung in Bahnen von entsprechenden Dimensionen vom Kern angezogen wird.

Während die hier besprochenen Spektren, für welche das Rydbergsche Gesetz gilt, von den Elementen bei elektrischen Entladungen unter gewöhnlichen Bedingungen ausgesandt werden und oft als *Bogenspektren* bezeichnet werden, senden die Elemente, wenn sie besonders starken Entladungen unterworfen werden, die sogenannten *Funkenspektren* aus, bei denen es früher nicht gelungen war, ihre Gesetzmäßigkeiten in entsprechender Weise wie die der Bogenspektren zu entwirren. Bald nachdem die obenstehende Deutung der Entstehung des Wasserstoffspektrums aufgestellt war, fand jedoch *Fowler* (1914), daß man empirische Ausdrücke für die Linien der Funkenspektren aufstellen konnten, die ganz dem Rydbergschen Gesetz entsprachen, bis auf den Unterschied, daß die Konstante $K$ durch eine viermal so große Konstante ersetzt werden mußte. Da, wie wir gesehen haben, die Konstante, die im Spektrum auftritt, das bei der Bindung eines Elektrons durch den Heliumkern emittiert wird, gerade gleich 4 $K$ ist, wurde es deshalb klar, daß die Funkenspektren von ionisierten Atomen herrühren, und daß ihre Emission der vorletzten Stufe in der Bildung des neutralen Atoms durch sukzessive Einfangung und Bindung der Elektronen entspricht.

*Absorption und Anregung von Spektrallinien.*

Die dargelegte Auffassung der Entstehung der Spektren erwies sich ferner als geeignet, eine Erklärung der eigentümlichen Gesetze zu liefern, welche die *Absorptionsspektren* der Elemente beherrschen. Wie schon von *Kirchhoff* und *Bunsen* nachgewiesen wurde, gibt es eine genaue Beziehung zwischen der selektiven Absorption der Elemente für Strahlung und ihren Emissionsspektren, ein Umstand, auf den die Anwendung der Spektralanalyse auf die Himmelskörper wesentlich gegründet ist. Es war indessen vom Standpunkt der klassischen Theorie aus unverständlich, warum die Elemente in Dampfform für gewisse der Linien im Emissionsspektrum Absorption zeigten und für andere nicht. Auf Grund der Postulate werden wir jedoch dazu geführt, anzunehmen, daß Absorption von Strahlung, die einer Spektrallinie entspricht, welche beim Übergang vom stationären Zustand eines Atoms zu einem Zustand mit kleinerer Energie ausgesandt wird, durch die Zurückführung des Atoms vom letztgenannten Zustand zum ersteren unter Energieaufnahme bedingt ist. Wir verstehen deshalb unmittelbar, daß ein Dampf oder Gas unter gewöhnlichen Umständen selektive Absorption nur für solche Spektrallinien zeigt, die bei einem Übergang aus einem Zustand, der einem früheren Stadium des Bindungsprozesses entspricht, in den Normalzustand entstehen. Erst bei höherer Temperatur oder unter dem Einfluß von elektrischen Entladungen, wobei stets eine beträchtliche Anzahl von Atomen aus dem Normalzustand gebracht ist, können wir in Übereinstimmung mit der Erfahrung für andere Linien im Emissionsspektrum Absorption erwarten.

Eine Stütze von sehr direkter Art für unsere Interpretation der Serienspektren auf Grund der Postulate hat man ferner erhalten durch Versuche über die Anregung von Spektrallinien und Ionisation der Atome durch Zusammenstoß mit

freien Elektronen mit gegebenen Geschwindigkeiten. Der entscheidende Fortschritt auf diesem Gebiet wurde durch die wohlbekannten Untersuchungen von *Franck* und *Hertz* (1914) eingeleitet. Es zeigte sich bei diesen Versuchen, daß man durch Elektronenstoß einem Atom nicht eine beliebige Energiemenge zuführen konnte, sondern nur eine solche, die einer Überführung des Atoms aus dem Normalzustand in einen anderen stationären Zustand entspricht, von dessen Existenz uns die Spektren belehren, und dessen Energieinhalt durch die Größe der Spektralterme bestimmt wird. — Weiter bekam man ein schlagendes Zeugnis der Unabhängigkeit der Prozesse, die Anlaß zur Aussendung der verschiedenen Linien des Spektrums geben, wie sie ihnen gemäß den Postulaten zukommen muß, indem direkt gezeigt werden konnte, daß Atome, die auf diese Weise in einen stationären Zustand mit größerer Energie gebracht waren, unter Aussendung von Strahlung, die einer einzigen Spektrallinie entspricht, zum Normalzustand zurückkehren können. Die Fortsetzung der Untersuchungen über Elektronenstoß, an der eine große Zahl von Physikern teilgenommen haben, hat eine in Einzelheiten gehende Bestätigung der näheren Annahmen über die Herkunft der Serienspektren gebracht. Namentlich konnte gezeigt werden, daß für die *Ionisation* von Atomen durch Elektronenstoß eine Energie erforderlich ist, die gerade der Arbeit entspricht, die nach der Theorie notwendig ist, um das zuletzt eingefangene Elektron vom Atom zu entfernen, eine Arbeit, die sich unmittelbar bestimmt als das Produkt von *Plancks* Konstante und dem dem Normalzustand entsprechenden Spektralterm, der nach dem Obenstehenden gerade der Grenzwert der Schwingungszahlen der mit selektiver Absorption verbundenen Spektralserien ist.

### *Die Quantentheorie mehrfach periodischer Systeme.*

Während es so in unmittelbarer Anknüpfung an die Grundpostulate der Quantentheorie möglich war, von gewissen allgemeinen Zügen der Eigenschaften der Elemente Rechenschaft zu geben, war eine genauere Ausbildung der Theorie erforderlich, um eine mehr eingehende Erklärung dieser Eigenschaften zu erreichen. Eine breitere theoretische Grundlage wurde im Laufe der letzten Jahre durch die Entwicklung von formalen Methoden geschaffen, welche die stationären Zustände für Elektronenbewegungen von einem allgemeineren Typus als dem bisher betrachteten festzulegen erlauben. Für eine rein periodische Bewegung, wie wir ihr bei einem einfachen harmonischen Oszillator und wenigstens in erster Näherung bei der Bewegung eines Elektrons um einen positiven Kern begegnen, kann der Mannigfaltigkeit der stationären Zustände einfach eine Reihe von ganzen Zahlen zugeordnet werden. Für Bewegungen des genannten allgemeineren Typus, die sogenannten mehrfach periodischen Bewegungen, bilden jedoch die stationären Zustände eine mehr zusammengesetzte Mannigfaltigkeit, in der durch die erwähnten formalen Methoden jeder Zustand durch mehrere ganze Zahlen, die sogenannten „Quantenzahlen", charakterisiert ist. An der Entwicklung der Theorie haben eine große Zahl von Forschern teilgenommen, und die Einführung von mehreren Quantenzahlen kann auf Arbeiten von *Planck* selbst zurückgeführt werden. Den Anstoß zum entscheidenden Fortschritt in der Atomforschung brachte aber die von *Sommerfeld* (1915) aufgestellte Erklärung der *Feinstruktur*, welche die Wasserstofflinien aufweisen, wenn das Wasserstoffspektrum mit Hilfe von Spektroskopen mit großem Auflösungsvermögen beobachtet wird. Diese Feinstruktur rührt davon her, daß wir es schon im Wasserstoffatom nicht mit einer rein periodischen Bewegung zu tun haben. Infolge der von der Relativitätstheorie geforderten Änderung der Elektronenmasse mit ihrer Geschwin-

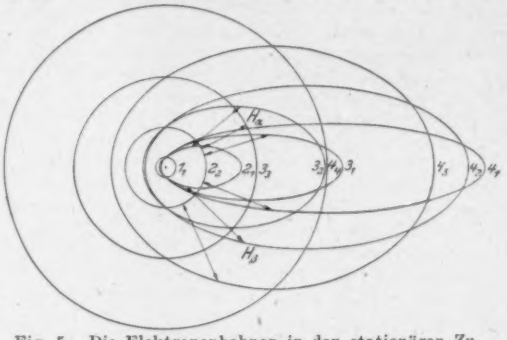



Fig. 5. Die Elektronenbahnen in den stationären Zuständen des Wasserstoffatoms bei Berücksichtigung der Veränderlichkeit der Elektronenmasse.

digkeit vollführt nämlich die Elektronenbahn eine sehr langsame Präzession in ihrer Bahnebene. Die Bewegung ist deshalb doppeltperiodisch, und außer der Zahl, welche die Terme in der Balmerformel charakterisiert, und die wir als „Hauptquantenzahl" bezeichnen wollen, da sie die Energie des Atoms in erster Linie bestimmt, erfordert die Festlegung der stationären Zustände noch eine Quantenzahl, die wir als „Nebenquantenzahl" bezeichnen.

Eine Übersicht über die Bewegung in den so festgelegten Zuständen ist in Fig. 5 gegeben, welche die relative Größe und Form der Elektronenbahnen angibt. Jede Bahn ist mit einem Symbol $n_k$ bezeichnet, in dem $n$ die Hauptquantenzahl und $k$ die genannte Nebenquantenzahl bedeutet. Alle Bahnen mit demselben Wert für die Hauptquantenzahl haben in erster Näherung dieselbe große Achse, während die Bahnen mit demselben Wert von $k$ dieselbe Länge des Parameters, d. h. der kleinsten Sehne durch den Brennpunkt, besitzen. Da die Energiewerte für verschiedene Zustände mit demselben Wert von $n$, aber verschiedenen Werten von $k$, wenig von-

einander abweichen, bekommen wir nun für jede Wasserstofflinie, die bestimmten Werten von $n'$ und $n''$ in der Balmerformel entspricht, eine Anzahl von verschiedenen Übergangsprozessen, für welche die Schwingungszahlen der emittierten Strahlung, nach dem zweiten Postulat berechnet, nicht genau dieselben sind. Wie *Sommerfeld* nachweisen konnte, stimmt das so berechnete Komponentenbild für jede Wasserstofflinie innerhalb der Versuchsgenauigkeit mit den Beobachtungen über die Feinstruktur der Wasserstofflinien überein. In der Figur bedeuten die Pfeile die Übergänge, welche die Komponenten der roten und grünen Linie im Wasserstoffspektrum hervorbringen, deren Schwingungszahlen sich ergeben, wenn man in der Balmerformel $n'' = 2$ und $n' = 3$ bzw. 4 setzt.

Bei der Betrachtung der Figur mag jedoch nicht vergessen werden, daß die Beschreibung der Bahnen unvollständig ist, insofern mit dem benutzten Maßstab die langsame Präzession nicht zum Ausdruck gebracht werden konnte. Diese Präzession ist nämlich so langsam, daß die Elektronen selbst für die Bahnen, die sich am schnellsten drehen, ungefähr 40 000 Umläufe vollführen, bevor das Perihel einen Umlauf vollführt hat. Nichtsdestoweniger ist diese Präzession der einzige Grund für die Beschaffenheit der durch die Nebenquantenzahl charakterisierten Mannigfaltigkeit von stationären Zuständen. Ist zum Beispiel das Wasserstoffatom kleinen äußeren Kräften ausgesetzt, welche die regelmäßige Präzession stören, so wird die Elektronenbahn in den stationären Zuständen ganz andere Formen bekommen als die in der Figur angegebenen. Gleichzeitig wird die Feinstruktur verwischt werden, aber das Wasserstoffspektrum wird stets aus Linien bestehen, die mit großer Näherung durch die Balmerformel gegeben sind, was damit zusammenhängt, daß der angenähert periodische Charakter der Bewegung beibehalten werden wird. Erst wenn die störenden Kräfte so groß sind, daß die Bahnen schon während eines einzigen Umlaufs wesentlich gestört werden, wird das Spektrum bedeutende Änderungen erleiden. Die Ansicht, die man oft dargelegt findet, daß die Einführung von zwei Quantenzahlen eine notwendige Bedingung für eine Erklärung der Balmerformel sei, ist deshalb ein Mißverständnis des Wesens der Theorie.

*Sommerfelds* Theorie erwies sich nicht nur imstande, von der Feinstruktur der Wasserstofflinien Rechenschaft zu geben, sondern auch von der Feinstruktur der Linien in dem mit dem Wasserstoffspektrum analogen Heliumfunkenspektrum, wo der Abstand zwischen den Linienkomponenten infolge der größeren Geschwindigkeit der Elektronen viel größer ist und mit bedeutend größerer Genauigkeit gemessen werden konnte; ja, es war sogar möglich, von gewissen Zügen in der Feinstruktur der Röntgenspektren Rechenschaft zu geben, bei denen es sich um Schwingungszahldifferenzen handelt, die Werte erreichen, welche mehr als eine Million mal größer sind als die Werte der Schwingungszahldifferenzen der Komponenten der Wasserstofflinien.

Bald nachdem dieses Resultat gefunden war, gelang es gleichzeitig *Epstein* und *Schwarzschild* (1916), durch entsprechende Betrachtungen in Einzelheiten von den charakteristischen Veränderungen Rechenschaft zu geben, welche die Wasserstofflinien in einem elektrischen Feld erleiden, und die von *Stark* im Jahre 1914 entdeckt wurden. Eine Erklärung für wesentliche Züge des Zeemaneffektes der Wasserstofflinien wurde darauf gleichzeitig von *Sommerfeld* und *Debye* ausgearbeitet (1917). In diesem Falle führte die Anwendung der Postulate zur Konsequenz, daß nur gewisse Orientierungen eines Atoms relativ zum Magnetfeld zugelassen sind, und diese eigentümliche Folgerung der Quantentheorie hat kürzlich (1922) eine sehr direkte Bestätigung erhalten durch den schönen Versuch von *Stern* und *Gerlach* über die Ablenkung von schnell bewegten Silberatomen in einem inhomogenen magnetischen Feld.

### *Das Korrespondenzprinzip.*

Während diese Entwicklung der Spektraltheorie auf der Ausarbeitung von formalen Methoden zur Festlegung von stationären Zuständen beruhte, gelang es dem Vortragenden in der folgenden Zeit, im Zusammenhang mit bedeutungsvollen Arbeiten von *Ehrenfest* und *Einstein*, die Theorie von einem neuen Gesichtspunkt aus zu beleuchten durch die Verfolgung der schon beim Wasserstoffspektrum nachgespürten eigentümlichen formalen Verbindung zwischen der Quantentheorie und der klassischen elektrodynamischen Theorie. Diese Bestrebungen führten zur Aufstellung des sogenannten „Korrespondenzprinzips", nach dem das Auftreten von mit Ausstrahlung verbundenen Übergängen zwischen stationären Zuständen des Atoms zurückgeführt wird auf die in der Bewegung des Atoms auftretenden harmonischen Schwingungskomponenten, die nach der klassischen Theorie die Beschaffenheit der infolge der Bewegung der Teilchen emittierten Strahlung bedingen. So wird gemäß dem Prinzip angenommen, daß jeder Übergangsprozeß zwischen zwei stationären Zuständen an eine korrespondierende harmonische Schwingungskomponente geknüpft ist, in solcher Weise, daß die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des Übergangs von der Amplitude der Schwingung abhängig ist, während die Polarisation der beim Übergang emittierten Strahlung von der näheren Beschaffenheit der Schwingung bedingt ist, in entsprechender Weise wie die Strahlungsintensität und die Polarisation in dem Wellensystem, das gemäß der klassischen Theorie von einem Atom als Folge der Anwesenheit der besprochenen Schwingungskomponente emittiert werden würde bezw. durch die Amplitude und die Beschaffenheit der Schwingung bestimmt sein würde.

Mit Hilfe des Korrespondenzprinzips ist es möglich gewesen, die oben erwähnten Resultate zu vertiefen und weiterzuführen. So gelang es, eine vollständige quantentheoretische Erklärung des Zeemaneffektes der Wasserstofflinien zu entwickeln, die trotz des wesensverschiedenen Charakters der Annahmen, die den beiden Theorien zugrunde liegen, doch eine tiefgehende Ähnlichkeit aufweist mit der von *Lorentz* auf Grund der klassischen Theorie gegebenen Erklärung. Für das Vorkommen des Starkeffektes, dem die klassische Theorie vollständig ratlos gegenüber gestanden war, gelang es mit Hilfe des Korrespondenzprinzips, die quantentheoretische Erklärung weiterzuführen, so daß sie auch eine Rechenschaft für die Polarisation der verschiedenen Komponenten, in welche die Linien aufgespalten werden, sowie für die eigentümliche Intensitätsverteilung, die das Komponentenbild darbietet, umfaßt. Diese letzte Frage wurde von *Kramers* näher untersucht, und die nebenstehende Figur

Fig. 6. Der Starkeffekt der Wasserstofflinien $H\delta$, $H\gamma$ und $H\beta$.

wird einen Eindruck davon geben, wie eingehend die Erklärung der in Rede stehenden Erscheinung ist. Fig. 6 stellt eine von *Starks* wohlbekannten schönen Aufnahmen der Aufspaltung der Wasserstofflinien dar. Das Bild gibt einen starken Eindruck davon, wie reichhaltig die Erscheinung ist, und in welcher eigentümlichen Weise die Intensitäten von Komponente zu Komponente variieren; während die Komponenten zu unterst auf dem Bilde senkrecht zum Feld polarisiert sind, sind die obersten Komponenten parallel zum Feld polarisiert. Fig. 7 gibt eine schematische Darstellung der experimentellen und theoretischen Resultate für die Linie $H_\gamma$, deren Schwingungszahl durch die Balmerformel gegeben ist, wenn man $n''=2$ und $n'=5$ setzt. Die vertikalen Linien bezeichnen die Aufspaltungskomponenten, indem das Bild rechts die parallel polarisierten Komponenten wiedergibt und das Bild links die senkrecht polarisierten. Die experimentellen Resultate sind in der oberen Hälfte des Diagramms wiedergegeben. Der Abstand der Linien von der punktierten Linie gibt die gemessene Verschiebung der Komponenten

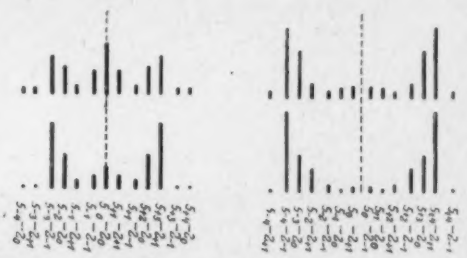


Fig. 7. Das Starkeffekt der Wasserstofflinie $H_\gamma$. Vergleich zwischen Beobachtung (oben) und Theorie (unten). $p$-Komponente, links die $s$-Komponente.

an, und ihre Länge ist proportional der relativen Intensität der Komponenten, die von *Stark* nach der Schwärzung der photographischen Platte beurteilt ist. In der unteren Hälfte ist zum Vergleich nach einer Zeichnung aus *Kramers'* Abhandlung eine Darstellung der theoretischen Resultate gegeben. Die den Linien hinzugefügten Symbole $(n'_{s'}-n''_{s''})$ geben die Übergangsprozesse zwischen den stationären Zuständen des Atoms im elektrischen Feld an, bei denen diese Komponenten emittiert werden. Außer durch die Hauptquantenzahl $n$ sind die stationären Zustände durch eine Nebenquantenzahl $s$ charakterisiert, die sowohl positiv wie negativ sein kann, und die eine ganz andere Bedeutung hat als die Quantenzahl $k$, die in der Theorie der relativistischen Feinstruktur der Wasserstofflinien auftritt und die Form der Elektronenbahn im ungestörten Atom bestimmt. Unter dem Einfluß des elektrischen Feldes ist sowohl die Form der Bahn als auch ihre Lage durchgreifenden Änderungen unterworfen, aber gewisse Bahneigenschaften bleiben unverändert, und an deren Beschreibung ist die Nebenquantenzahl $s$ geknüpft. In der Figur entspricht die Lage der Komponenten den für die verschiedenen Übergänge berechneten Schwingungszahlen, und die Länge der Linien ist proportional mit der Wahrscheinlichkeit für die verschiedenen Übergangsprozesse aufgetragen, die auf Grund des Korrespondenzprinzips, das auch die Polarisation der den Übergängen entsprechenden Strahlung festlegt, geschätzt ist. Man sieht, daß die Theorie alle Hauptzüge der Versuchsresultate wiedergibt, und wir können auf Grund des Korrespondenzprinzips sagen, daß der Starkeffekt bis in die kleinsten Einzelheiten die Wirkung abspiegelt, die das elektrische Feld auf die Elektronenbahnen im Wasserstoffatom ausübt, obwohl im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Zeemaneffekt die Aufspaltungen in diesem Falle so verwickelt sind, daß man auf Grund der Auffassung der klassischen Theorie vom Ursprung der elektromagnetischen Strahlung kaum direkt die Bewegung wiedererkennen könnte.

Auch für die Serienspektren der Elemente mit

höherer Atomnummer, deren Erklärung inzwischen durch die Einführung von mehreren Quantenzahlen zur Beschreibung der Elektronenbahnen in bedeutungsvoller Weise von *Sommerfeld* weitergeführt wurde, wurden interessante Resultate erhalten. Mit Hilfe des Korrespondenzprinzips gelang es namentlich, vollkommen Rechenschaft zu geben von den eigentümlichen Regeln, die das scheinbar launenhafte Auftreten der Kombinationslinien beherrschten, und man darf sagen, daß die Quantentheorie nicht nur eine einfache Erklärung des Kombinationsprinzips gebracht hat, sondern daß sie zugleich wesentlich dazu beigetragen hat, die Mystik zu entfernen, die lange über den Anwendungen dieses Prinzips lag.

Dieselben Gesichtspunkte haben sich auch als fruchtbar erwiesen bei der Erforschung der sogenannten *Bandenspektren*. Diese rühren nicht wie die Serienspektren von einzelnen Atomen her, sondern von Molekülen, und der große Linienreichtum dieser Spektren ist begründet in der Kompliziertheit der Bewegung, welche die Schwingung der Atomkerne relativ zueinander und die Rotation der Moleküle als Ganzes bewirkt. Der erste, der die Postulate auf dieses Problem anwandte, war *Schwarzschild*, aber die Theorie ist namentlich vom schwedischen Physiker *Heurlinger* ausgebildet worden, der durch seine bedeutungsvollen Arbeiten viel Licht auf Bau und Ursprung der Bandenspektren geworfen hat. Die hierher gehörenden Betrachtungen gehen direkt zurück auf die am Beginn des Vortrages erwähnte Bjerrumsche Theorie für den Einfluß der Molekülrotation auf die ultraroten Absorptionslinien der Gase. Wohl denken wir nicht mehr, daß die Rotation sich im Spektrum in der Weise abspiegelt, wie es die klassische Elektrodynamik verlangt, sondern vielmehr, daß die Linienkomponenten durch Übergänge zwischen stationären Zuständen bedingt sind, die sich hinsichtlich der Rotationsbewegung unterscheiden. Daß aber die Erscheinung doch ihre wesentlichen Züge behält, ist eine typische Folge der Gesetzmäßigkeit, der das Korrespondenzprinzip Ausdruck gibt.

### *Das natürliche System der Elemente.*

Die im Vorausgehenden entwickelten Gesichtspunkte betreffend die Erklärung der Spektren haben eine Grundlage für eine Theorie vom Bau der Atome der Elemente geliefert, die sich als geeignet erwiesen hat, in großen Zügen von den Eigenschaften der Elemente Rechenschaft zu geben, so wie sie im natürlichen System der Elemente zum Ausdruck kommen. Diese Theorie stützt sich in erster Linie auf Betrachtungen über die Weise, in der ein Atom durch sukzessive Einfangung und Bindung der Elektronen an den Kern aufgebaut gedacht werden kann. Wie wir gesehen haben, geben die optischen Spektren der Elemente gerade ein Zeugnis vom Verlauf der letzten Stufe dieses Aufbauprozesses. Einen Einblick in den Charakter der Aufklärungen, die die nähere Untersuchung der Spektren in dieser Hinsicht gebracht hat, erhält man durch Fig. 8, die eine schematische Darstellung der Bahnen in den stationären Zuständen gibt, die der Aussendung des Bogenspektrums von Kalium entsprechen. Die Kurven geben die Formen der Bahnen an, die das zuletzt eingefangene Elektron im Kaliumatom in denjenigen stationären Zuständen beschreibt, die als Stadien des Prozesses auftreten können, durch den das 19. Elektron gebunden wird, nachdem die 18 ersten Elektronen in ihren normalen Bahnen gebunden sind. Um die Figur nicht zu komplizieren, wurde nicht versucht, irgendwelche von den Bahnen dieser inneren Elektronen zu zeichnen, sondern das Gebiet, innerhalb dessen sich diese bewegen, ist bloß durch den punktierten Kreis angegeben. In einem Atom mit mehreren Elektronen werden die Bahnen im

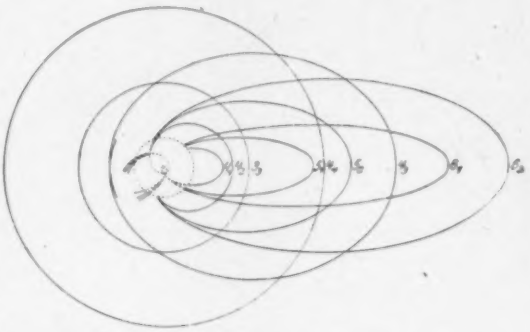


Fig. 8. Die Elektronenbahnen in den stationären Zuständen des Kaliumatoms, die der Aussendung des Bogenspektrums entsprechen.

allgemeinen einen verwickelten Charakter haben. Infolge der symmetrischen Natur des den Kern umgebenden Kraftfeldes kann aber die Bewegung jedes Elektrons näherungsweise als eine ebene periodische Bewegung beschrieben werden, der eine gleichförmige Drehung in der Bahnebene überlagert ist. Jede Elektronenbahn wird deshalb in erster Näherung doppelt periodisch und durch Verwendung von zwei Quantenzahlen festgelegt sein, analog wie die stationären Zustände im Wasserstoffatom, wenn die vom Relativitätseffekt herrührende Präzession berücksichtigt wird.

In derselben Weise wie in Fig. 5 sind deshalb in Fig. 8 die Elektronenbahnen mit einem Symbol $n_k$ bezeichnet, worin $n$ die Hauptquantenzahl und $k$ die Nebenquantenzahl ist. Während in den Anfangsstadien des Bindungsprozesses, wo die Quantenzahlen groß sind, die Bahn des zuletzt eingefangenen Elektrons ganz außerhalb des Gebietes der früher eingefangenen Elektronen verläuft, verhält es sich anders in den letzten Stadien. So dringen im Kaliumatom die Elektronenbahnen mit der Nebenquantenzahl 2 und 1, wie in der

*Übersicht über die Elektronengruppen im Normalzustand der Atome der Elemente.*

| | $1_1$ | $2_1$ $2_2$ | $3_1$ $3_2$ $3_3$ | $4_1$ $4_2$ $4_3$ $4_4$ | $5_1$ $5_2$ $5_3$ $5_4$ $5_5$ | $6_1$ $6_2$ $6_3$ $6_4$ $6_5$ $6_6$ | $7_1$ $7_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 H ..... | 1 | | | | | | |
| 2 He ..... | 2 | | | | | | |
| 3 Li ..... | 2 | 1 | | | | | |
| 4 Be ..... | 2 | 2 | | | | | |
| 5 B ..... | 2 | 2 (1) | | | | | |
| — — | — | — — | | | | | |
| 10 Ne ..... | 2 | 4 4 | | | | | |
| 11 Na ..... | 2 | 4 4 | 1 | | | | |
| 12 Mg ..... | 2 | 4 4 | 2 | | | | |
| 13 Al ..... | 2 | 4 4 | 2 1 | | | | |
| — — | — | — — | — — | | | | |
| 18 A ..... | 2 | 4 4 | 4 4 | | | | |
| 19 K ..... | 2 | 4 4 | 4 4 | 1 | | | |
| 20 Ca ..... | 2 | 4 4 | 4 4 | 2 | | | |
| 21 Sc ..... | 2 | 4 4 | 4 4 1 | (2) | | | |
| 22 Ti ..... | 2 | 4 4 | 4 4 2 | (2) | | | |
| — — | — | — — | — — — | — | | | |
| 29 Cu ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 1 | | | |
| 30 Zn ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 1 | | | |
| 31 Ga ..... | 8 | 4 4 | 6 6 6 | 2 1 | | | |
| — — | — | — — | — — — | — — | | | |
| 36 Kr ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 4 4 | | | |
| 37 Rb ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 4 4 | 1 | | |
| 38 Sr ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 4 4 | 2 | | |
| 39 Y ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 4 4 1 | (2) | | |
| 40 Zr ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 4 4 2 | (2) | | |
| — — | — | — — | — — — | — — — | — | | |
| 47 Ag ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 6 6 6 | 1 | | |
| 48 Cd ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 6 6 6 | 2 | | |
| 49 In ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 6 6 6 | 2 1 | | |
| — — | — | — — | — — — | — — — | — — | | |
| 54 X ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 6 6 6 | 4 4 | | |
| 55 Cs ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 6 6 6 | 4 4 | 1 | |
| 56 Ba ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 6 6 6 | 4 4 | 2 | |
| 57 La ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 6 6 6 | 4 4 1 | (2) | |
| 58 Ce ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 6 6 6 1 | 4 4 1 | (2) | |
| 59 Pr ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 6 6 6 2 | 4 4 1 | (2) | |
| — — | — | — — | — — — | — — — — | — — — | — | |
| 71 Cp ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 8 8 8 8 | 4 4 1 | (2) | |
| 72 — ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 8 8 8 8 | 4 4 2 | (2) | |
| — — | — | — — | — — — | — — — — | — — — | — | |
| 79 Au ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 8 8 8 8 | 6 6 6 | 1 | |
| 80 Hg ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 8 8 8 8 | 6 6 6 | 2 | |
| 81 Tl ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 8 8 8 8 | 6 6 6 | 2 1 | |
| — — | — | — — | — — — | — — — — | — — — | — — | |
| 86 Em ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 8 8 8 8 | 6 6 6 | 4 4 | |
| 87 — ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 8 8 8 8 | 6 6 6 | 4 4 | 1 |
| 88 Ra ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 8 8 8 8 | 6 6 6 | 4 4 | 2 |
| 89 Ac ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 8 8 8 8 | 6 6 6 | 4 4 1 | (2) |
| 90 Th ..... | 2 | 4 4 | 6 6 6 | 8 8 8 8 | 6 6 6 | 4 4 2 | (2) |
| — — | — | — — | — — — | — — — — | — — — | — — — | — |
| 118? | 2 | 4 4 | 6 6 5 | 8 8 8 8 | 8 8 8 8 | 6 6 6 | 4 4 |

Figur angedeutet, während ihres Umlaufs in das innere Gebiet ein. Infolge dieses Umstandes werden die Bahnen außerordentlich stark von einer einfachen Keplerbewegung abweichen, indem sie aus einer Reihe von aufeinanderfolgenden äußeren Bahnschlingen bestehen werden, welche dieselbe Größe und Form haben, von denen aber jede relativ zur vorausgehenden um einen bedeutenden Winkel gedreht ist. Diese äußeren Bahnschlingen, von denen in der Figur nur eine einzige gezeichnet ist und von denen jede für sich nahe mit einem Teil einer Keplerellipse zusammenfällt, sind, wie angedeutet, durch eine Reihe von inneren Bahnschlingen von einem verwickelteren Charakter verbunden, in denen die Elektronen sich dem Kern stark nähern. Dies gilt namentlich für die Bahn mit der Nebenquantenzahl 1, die, wie eine nähere Untersuchung zeigt, in der Tat dem Kern näher kommt als irgend eines der früher gebundenen Elektronen. Dieses Eindringen in das innere Gebiet bewirkt, daß, obwohl die betreffenden Elektronenbahnen zum größten Teil in einem Kraftfeld vom selben Charakter wie das den Kern im Wasserstoffatom umgebende Kraftfeld verlaufen, die Stärke, mit der das Elektron in einer gegebenen Bahn vom Atom festgehalten wird, weitaus größer ist als die, mit der das Elektron im Wasserstoffatom in einer Bahn mit derselben Hauptquantenzahl gebunden ist, ebenso wie der Maximalabstand des Elektrons vom Kern während des Umlaufes bedeutend kleiner ist als in einer solchen Bahn im Wasserstoffatom. Wie wir sehen werden, ist dieser Zug bei der Elektronenbindung in den Atomen mit vielen Elektronen wesentlich für das Verständnis der eigentümlichen periodischen Weise, in der die Eigenschaften der Elemente mit der Atomnummer variieren, wie sie im natürlichen System zutage tritt.

In der Tabelle der vorigen Seite ist eine Übersicht über die Resultate gegeben, die der Verfasser betreffend den Bau der Atome der Elemente durch Betrachtungen über die sukzessive Einfangung und Bindung der Elektronen durch den Atomkern erhalten hat. Die neben den verschiedenen Elementen stehende Zahl ist die Atomnummer, welche die gesamte Elektronenzahl im neutralen Atom angibt. Die Zahlen in den verschiedenen Kolonnen geben die Anzahl der Elektronen in den Bahnen an, die den oben angegebenen Werten für die Haupt- und Nebenquantenzahl entsprechen. Nach einer allgemein benützten Bezeichnung wollen wir der Kürze halber eine Bahn mit der Hauptquantenzahl $n$ als eine $n$-quantige Bahn bezeichnen. Das zuerst gebundene Elektron in jedem Atom bewegt sich in einer Bahn, die dem Normalzustand im Wasserstoffatom entspricht, und die mit der Quantenbezeichnung $1_1$ bezeichnet ist. Im Wasserstoffatom gibt es ja nur ein Elektron; aber von den Atomen der anderen Elemente nehmen wir an, daß auch das nächste Elektron in einer solchen einquantigen Bahn vom Typus $1_1$ gebunden wird. Wie die Tabelle angibt, werden die folgenden Elektronen in zweiquantigen Bahnen gebunden. Anfangs resultiert die Bindung in einer $2_1$-Bahn, aber später werden die Elektronen in $2_2$-Bahnen gebunden, bis wir nach der Bindung der ersten zehn Elektronen im Atom eine abgeschlossene Konfiguration von zweiquantigen Bahnen erreicht haben, von der wir annehmen, daß hier 4 Bahnen jeder Art vorhanden sind. Diese Konfiguration treffen wir im neutralen Atom das erste Mal beim Neon, das den Abschluß der zweiten Periode im System der Elemente bildet. Wenn wir weiter gehen, werden die folgenden Elektronen in dreiquantigen Bahnen gebunden, bis wir nach dem Abschluß der dritten Periode im System bei den Elementen der vierten Periode zum erstenmal Elektronen in vierquantigen Bahnen begegnen, usw.

Dieses Bild vom Atombau gibt viele Züge wieder, die bereits in den Arbeiten früherer Verfasser hervorgehoben worden sind. So gehen die Versuche, das natürliche System durch Annahme einer Gruppenteilung der Elektronen im Atom zu erklären, auf *J. J. Thomsons* Arbeiten von 1904 zurück; später ist dieser Gesichtspunkt namentlich von *Kossel* entwickelt worden (1916), der zugleich die Gruppeneinteilung in nahe Verbindung mit den Gesetzmäßigkeiten gebracht hat, welche die Untersuchungen der späteren Jahre über die Röntgenspektren an den Tag gebracht haben. Auch *Lewis* und *Langmuir* haben versucht, von den verwandtschaftlichen Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Elemente auf Grund einer Gruppenteilung im Atom Rechenschaft zu geben. Diese Verfasser nehmen jedoch an, daß die Elektronen sich nicht um den Kern bewegen, sondern Gleichgewichtslagen einnehmen. Auf diese Weise kann aber keine nähere Verbindung erzielt werden zwischen den Eigenschaften der Elemente und den experimentellen Resultaten, welche die Bausteine der Atome betreffen. Statische Gleichgewichtskonfigurationen für Elektronen sind nämlich nicht möglich, sobald die Kräfte zwischen den Atomteilchen auch nur näherungsweise die Gesetze erfüllen, die für die Anziehung und Abstoßung von elektrischen Ladungen gelten. Die Möglichkeit einer eingehenden Rechenschaft von den Eigenschaften der Elemente, die auf den letztgenannten Gesetzen basiert ist, ist gerade das charakteristische für das auf der Quantentheorie aufgebaute Bild vom Atombau. Was dieses Bild betrifft, war der Gedanke, die Gruppeneinteilung mit einer Klassifikation der Elektronenbahnen nach steigender Quantenzahl zu verbinden, durch *Moseleys* Entdeckung der Gesetze der Röntgenspektren und durch *Sommerfelds* Arbeiten über die Feinstruktur dieser Spektren nahegelegt. Dies ist namentlich von *Vegard* hervorgehoben worden, der vor einigen Jahren in Verbindung mit Untersuchungen über die Röntgenspektren eine Gruppenteilung der Elektronen in den Atomen der Elemente vorgeschlagen hat,

die in verschiedener Hinsicht eine Ähnlichkeit aufweist mit der in der obenstehenden Tabelle angegebenen. Eine Grundlage für eine nähere Entwicklung des besprochenen Bildes ist jedoch erst in der letzten Zeit geschaffen worden durch ein näheres Studium der Bindungsprozesse der Elektronen im Atom, von denen wir in den optischen Spektren ein experimentelles Zeugnis haben, und deren charakteristische Züge namentlich das Korrespondenzprinzip zu beleuchten vermocht hat. Ein wesentlicher Umstand ist hier, daß die Begrenzung im Verlauf der Bindungsprozesse, die sich im Auftreten von mehrquantigen Elektronenbahnen im Normalzustand des Atoms äußert, in natürliche Verbindung gebracht werden kann mit der allgemeinen Bedingung für das Auftreten von Strahlungsprozessen beim Übergang zwischen stationären Zuständen, die durch das genannte Prinzip formuliert wird. Ein anderer wesentlicher Zug bei der Theorie ist der Einfluß auf die Stärke der Bindung und die Dimensionen der Bahnen, der vom Eindringen der später gebundenen Elektronen in das Gebiet der früher gebundenen Elektronen herrührt, und von dem wir ein Beispiel gesehen haben bei der Darlegung des Ursprungs des Kaliumspektrums. Dieser Umstand darf nämlich als die eigentliche Ursache für den ausgesprochen periodischen Wechsel der Eigenschaften der Elemente betrachtet werden, da er mit sich bringt, daß die Atomdimensionen und chemischen Eigenschaften von homologen Stoffen in den verschiedenen Perioden, wie z. B. von den Alkalimetallen, eine weit größere Ähnlichkeit aufweisen, als es ein direkter Vergleich zwischen der Bahn des zuletzt eingefangenen Elektrons und der Bahn mit derselben Quantenzahl im Wasserstoffatom vermuten lassen sollte.

Das dargelegte Ansteigen der Hauptquantenzahl beim zuletzt gebundenen Elektron im Atom, dem wir begegnen, wenn wir in der Reihe der Elemente fortschreiten, gibt ferner ein unmittelbares Verständnis der charakteristischen Abweichungen von der einfachen Periodizität, die das natürliche System aufweist, und die in der Darstellung in Fig. 1 durch Einrahmung von gewissen Elementenreihen in den späteren Perioden des Systems hervorgehoben ist. Das erste Mal begegnen wir einer solchen Abweichung in der vierten Periode, und die Ursache hiervon kann in einfacher Weise durch die Figur über die Bahnen des zuletzt eingefangenen Elektrons beim Kalium erläutert werden, das ja das erste Element in dieser Periode ist. Hier treffen wir zum erstenmal in der Reihe der Elemente den Fall, daß die Hauptquantenzahl der Bahn des zuletzt eingefangenen Elektrons im Normalzustand des Atoms größer ist als in einem der früheren Stadien des Bindungsprozesses. Der Normalzustand entspricht hier einer $4_1$-Bahn, bei der die Bindungsstärke des Elektrons infolge seines Eindringens in das innere Gebiet weitaus stärker ist als bei einer vierquantigen Bahn im Wasserstoffatom, ja sogar stärker als bei einer zweiquantigen Bahn in diesem Atom. Die Bindungsstärke des Elektrons ist deshalb mehr als doppelt so stark als in den zirkulären $3_3$-Bahnen, die vollständig außerhalb des inneren Gebietes bleiben, und bei denen die Bindungsstärke nur wenig abweicht von der einer dreiquantigen Bahn im Wasserstoffatom. Dieser Sachverhalt wird jedoch nicht geltend bleiben, wenn wir die Bindung des 19. Elektrons bei Stoffen von höherer Atomnummer betrachten, infolge des viel kleineren relativen Unterschiedes zwischen dem Kraftfeld außerhalb und innerhalb des Gebietes der 18 zuerst gebundenen Elektronen. Wie aus einer Untersuchung des Funkenspektrums von Calcium hervorgeht, ist schon hier die Bindungsstärke des Elektrons in der $4_1$-Bahn nur wenig stärker als in der $3_3$-Bahn, und sobald wir zum Scandium kommen, müssen wir annehmen, daß die $3_3$-Bahn die Bahn des 19. Elektrons im Normalzustand darstellen wird, da diese einer stärkeren Bindung entsprechen wird als eine $4_1$-Bahn. Während die Elektronengruppe mit zweiquantigen Bahnen ihren endgültigen Abschluß am Ende der zweiten Periode erreicht hat, kann deshalb die Entwicklung, welche die Elektronengruppe mit dreiquantigen Bahnen im Laufe der dritten Periode erfährt, nur als ein vorläufiger Abschluß bezeichnet werden, und, wie in der Tabelle angegeben, macht diese Elektronengruppe unter Aufnahme von Elektronen in dreiquantigen Bahnen bei den eingerahmten Elementen der 4. Periode eine weitere Entwicklungsstufe durch. Dies bringt neue Verhältnisse mit sich, indem die Entwicklung der Elektronengruppe mit vierquantigen Bahnen sozusagen zum Stillstand kommt, bis die dreiquantige Elektronengruppe ihren endgültigen Abschluß erreicht hat. Obwohl wir noch nicht imstande sind, vom Verlauf der gradweisen Entwicklung der dreiquantigen Elektronengruppe in allen Einzelheiten Rechenschaft zu geben, können wir doch sagen, daß wir auf Grund der Quantentheorie unmittelbar verstehen, daß zum erstenmal in der 4. Periode des Systems der Elemente aufeinanderfolgende Elemente mit Eigenschaften auftreten, die einander so sehr ähnlich sind wie die Eigenschaften der *Eisenmetalle*, ja, man kann sogar verstehen, warum diese Elemente die wohlbekannten paramagnetischen Eigenschaften zeigen. Ohne nähere Verbindung mit der Quantentheorie ist der Gedanke, die chemischen und magnetischen Eigenschaften der erwähnten Elemente mit der Entwicklung einer inneren Elektronengruppe im Atom in Verbindung zu bringen, im übrigen schon von *Ladenburg* vorgeschlagen worden.

Ich will nicht auf viele weiteren Einzelheiten eingehen, sondern nur bemerken, daß die Verhältnisse, denen wir in der 5. Periode begegnen, eine ganz ähnliche Erklärung wie die Verhältnisse in der 4. Periode erhalten, indem die Eigenschaften der eingerahmten Elemente in dieser Periode, wie aus der Tabelle hervorgeht, auf einer Entwick-

lungsstufe der vierquantigen Elektronengruppe beruhen, die durch die Aufnahme von Elektronen in $4_2$-Bahnen eingeleitet wird. In der 6. Periode dagegen begegnen wir neuen Verhältnissen. In dieser Periode begegnen wir nicht nur einer Entwicklungsstufe der Elektronengruppen mit 5- und 6quantigen Bahnen, sondern zugleich auch dem endgültigen Abschluß der Entwicklung der 4quantigen Elektronengruppe, der durch das erste Auftreten von Elektronenbahnen des $4_1$-Typus im Normalzustand des Atoms eingeleitet wird. Diese Entwicklung kommt in charakteristischer Weise zum Ausdruck im Auftreten der eigentümlichen Familie von Elementen, der wir in der 6. Periode begegnen, und die als die seltenen Erden bezeichnet wird. Diese Elemente zeigen bekanntlich in ihren chemischen Eigenschaften eine noch weit größere Verwandtschaft zueinander als die Elemente in der Familie der Eisenmetalle, was davon herrührt, daß wir es hier mit der Entwicklung einer Elektronengruppe zu tun haben, die tiefer im Atom liegt. Es ist von Interesse zu bemerken, daß die Theorie auch auf natürliche Weise davon Rechenschaft geben kann, daß diese Elemente, die einander in so vieler Hinsicht ähnlich sind, doch starke Verschiedenheiten in ihren magnetischen Eigenschaften zeigen. Der Gedanke, daß das Auftreten der seltenen Erden von der Entwicklung einer inneren Elektronengruppe im Atom herrührt, ist von verschiedenen Seiten vorgeschlagen worden. So wurde er von *Vegard* ausgesprochen und gleichzeitig mit der Arbeit des Vortragenden ist dieser Gedanke im Zusammenhang mit *Langmuirs* statischem Atommodell von *Bury* näher verfolgt worden in Verbindung mit Betrachtungen über den systematischen Zusammenhang zwischen den chemischen Eigenschaften und der Gruppenteilung in den Atomen. Während jedoch bisher keine theoretische Begründung für eine solche Entwicklung einer inneren Elektronengruppe gegeben werden konnte, sehen wir, wie die nähere Entwicklung der Quantentheorie eine so ungezwungene Erklärung davon gibt, daß es kaum eine Übertreibung ist, zu sagen, daß, falls das Vorhandensein der seltenen Erden nicht längst durch direkte chemische Untersuchungen festgestellt wäre, das Auftreten einer Elementenfamilie von diesem Charakter innerhalb der 6. Periode des natürlichen Systems der Elemente theoretisch hätte vorausgesetzt werden können.

Wenn wir zur 7. Periode des Systems kommen, begegnen wir zum erstenmal siebenquantigen Bahnen, und wir müssen erwarten, innerhalb dieser Periode im wesentlichen gleiche Verhältnisse zu finden wie in der 6. Periode, indem vor der ersten Stufe in der Entwicklung der siebenquantigen Bahnen weitere Entwicklungsstufen in den Gruppen mit 6- und 5-quantigen Bahnen erwartet werden müssen. Man konnte jedoch nicht eine direkte Bestätigung dieser Erwartung erhalten, da nur wenige Elemente am Beginn der 7. Periode bekannt sind, was, wie man annehmen muß, mit der Instabilität der Kerne mit großer Ladung zusammenhängt, die sich in der bei den Elementen mit höherer Atomnummer vorherrschenden Radioaktivität äußert.

### *Röntgenspektren und Atombau.*

Bei der Besprechung der Vorstellungen von der Atomstruktur haben wir bisher das Hauptgewicht auf die Bildung der Atome durch sukzessive Einfangung der Elektronen gelegt. Die Darstellung wäre jedoch sehr unvollständig ohne einen Hinweis auf die Stütze für die Theorie, welche die Untersuchungen über die *Röntgenspektren* bieten. Seit dem Abbruch von *Moseleys* grundlegenden Untersuchungen durch seinen allzufrühen Tod ist das Studium dieser Spektren in bewunderungswerter Weise von Professor *Siegbahn* in Lund weitergeführt worden. Auf Grund des von ihm und seinen Mitarbeitern geschaffenen großen Materials ist es in letzter Zeit gelungen, eine Klassifikation der Röntgenspektren zu erreichen, die auf Grund der Quantentheorie eine unmittelbare Interpretation zuläßt und zu deren Aufstellung die oben erwähnten Arbeiten von *Kossel* und *Sommerfeld* wesentlich beigetragen haben. Erstens ist es möglich gewesen, analog wie bei den optischen Spektren die Schwingungszahl für jede der Linien eines Röntgenspektrums darzustellen als Differenz von zweien unter einer Mannigfaltigkeit von Spektraltermen, die für das betreffende Element charakteristisch sind. Sodann wird eine direkte Verbindung mit der Atomtheorie auf Grund der Annahme erreicht, daß jeder dieser Spektralterme, mit *Plancks* Konstante multpliziert, gleich ist der Arbeit, die dem Atom zugeführt werden muß, um eines der inneren Elektronen zu entfernen. Die Entfernung eines der inneren Elektronen vom vollständigen Atom wird nämlich in Übereinstimmung mit den obigen Betrachtungen über die Bildung des Atoms durch Einfangung von Elektronen zu Übergangsprozessen Anlaß geben, bei denen der Platz des entfernten Elektrons von einem Elektron eingenommen wird, das einer der loser gebundenen Elektronengruppen des Atoms angehört, mit dem Resultat, daß nach dem Übergang ein Elektron in der letzteren Gruppe fehlt. Die Röntgenlinien müssen also als Zeugnis eines Prozesses angesehen werden, bei dem das Atom eine auf eine Störung in seinem Inneren folgende *Reorganisation* erfährt. Gemäß unseren Anschauungen über die Stabilität der Elektronenkonfiguration muß eine solche Störung in einer vollständigen Entfernung von Elektronen vom Atom bestehen oder wenigstens in ihrer Überführung von ihren normalen Bahnen in Bahnen mit höheren Quantenzahlen als diejenigen der vollständigen Gruppen; ein Umstand, der klar zutage tritt in dem charakteristischen Unterschied zwischen der selektiven Absorption im Röntgengebiet und derjenigen im optischen Spektralgebiet.

Die erwähnte Klassifikation der Röntgenspektren hat es kürzlich ermöglicht, mittels einer genaueren Untersuchung der Weise, in der sich die in den Röntgenspektren auftretenden Terme mit der Atomnummer ändern, eine sehr direkte Bestätigung einiger theoretischen Schlüsse über den Atombau zu erhalten. In Fig. 9 sind die Abszissen die Atomnummern, und die Ordinaten sind proportional den Quadratwurzeln der Spektralterme, während die Symbole *K, L, M, N, O* bei den einzelnen Termen sich auf die charakteristischen Diskontinuitäten in der selektiven Absorption der Elemente für Röntgenstrahlen beziehen, die ursprünglich von *Barkla* entdeckt wurden, noch bevor man in der Interferenz der Röntgenstrahlen in Kristallen ein Mittel zur näheren Untersuchung der Röntgenspektren besaß.

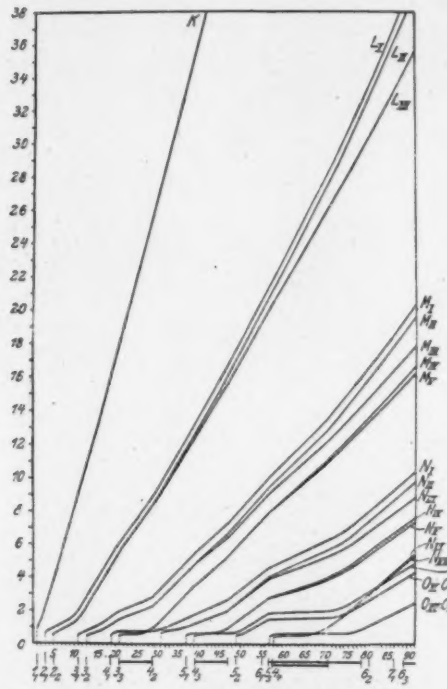



Fig. 9. Die Quadratwurzel der Spektralterme der Röntgenspektren in ihrer Abhängigkeit von der Atomnummer.

Obwohl die Kurven im allgemeinen sehr gleichmäßig verlaufen, weisen sie eine Anzahl von Abweichungen vom gleichförmigen Verlauf auf, die besonders durch die neuen Untersuchungen von *Coster* an den Tag gebracht wurden, der während einiger Jahre in *Siegbahns* Laboratorium gearbeitet hat. Diese Abweichungen, deren Existenz erst nach der Veröffentlichung der oben besprochenen Theorie des Atombaus entdeckt wurde, entsprechen genau dem, was man nach der Theorie erwarten mußte. Am Fuß der Figur ist durch senkrechte Striche angegeben, wo man nach der Theorie zum erstenmal erwarten soll, daß im Normalzustand des Atoms $n_k$-Bahnen des angegebenen Typus auftreten. Wir sehen, wie es möglich gewesen ist, das Auftreten eines Spektralterms an die Anwesenheit eines Elektrons zu knüpfen, das sich in einer Bahn von bestimmtem Typus bewegt, und dessen Entfernung aus dem Atom der betreffende Term entspricht. Daß im allgemeinen jedem Bahntypus $n_k$ mehr als eine Kurve entspricht, ist der Ausdruck für eine Komplikation in den Spektren, auf die einzugehen hier zu weit führen würde, und die den Abweichungen der Elektronenbahnen vom früher beschriebenen einfachen Bewegungstypus zugeschrieben werden muß, die von der Wechselwirkung der verschiedenen Elektronen innerhalb derselben Gruppe herrühren. Die Intervalle im System der Elemente, in denen infolge der Aufnahme von Elektronenbahnen gewisser Typen im Atom eine weitere Entwicklung einer inneren Elektronengruppe stattfindet, sind in der Figur durch die horizontalen Linien angegeben, die von den mit dem zugehörigen Quantensymbol bezeichneten vertikalen Strichen ausgehen. Wir sehen, wie sich eine solche Entwicklung einer inneren Gruppe überall in charakteristischer Weise in den Kurven abspiegelt. Namentlich darf der Verlauf der *N*- und *O*-Kurven als ein direktes Zeugnis desjenigen Entwicklungsstadiums der Elektronengruppe mit 4-quantigen Bahnen betrachtet werden, das die Ursache des Auftretens der seltenen Erden ist. Obwohl der Umstand, daß die komplizierten verwandtschaftlichen Beziehungen, welche die meisten anderen Eigenschaften der Elemente aufweisen, sich bei den Röntgenspektren scheinbar gar nicht geltend machen, der typische und wichtige Zug von *Moseleys* Entdeckung war, erkennen wir also jetzt dank dem Fortschritt der letzten Jahre einen innigen Zusammenhang zwischen den Röntgenspektren und den allgemeinen verwandtschaftlichen Beziehungen der Elemente innerhalb des natürlichen Systems.

Bevor ich diesen Vortrag abschließe, möchte ich gern noch einen Punkt nennen, wo die röntgenspektroskopischen Untersuchungen die Theorie gestützt haben. Es handelt sich um die Eigenschaften des bisher unbekannten Elementes mit der Atomnummer 72. In dieser Frage waren die Meinungen geteilt hinsichtlich der Schlüsse, die aus den Verwandtschaftsbeziehungen im natürlichen System gezogen werden können, und in vielen Darstellungen des Systems ist diesem Element eine Stelle innerhalb der Familie der seltenen Erden angewiesen. Schon in *Julius Thomsons* Darstellung des periodischen Systems war aber in ähnlicher Weise wie in unserer Darstellung in Fig. 1 eine zu Titan und Zirkon homologe Stellung des hypothetischen Elements ange-

geben. Die Annahme einer solchen Verwandtschaftsbeziehung kommt ebenso zum Ausdruck in dem in der Übersicht über die Klassifikation der Elektronenbahnen in den Atomen der verschiedenen Elemente auf S. 619 angegebenen Aufbau des Stoffes mit der Atomnummer 72. Ein entsprechender Schluß wurde auch von *Bury* gezogen auf Grund seiner obengenannten Betrachtungen über den systematischen Zusammenhang zwischen der Gruppenteilung der Elektronen im Atom und den Eigenschaften der Elemente. Vor einem halben Jahr wurde jedoch eine Mitteilung von *Dauvillier* veröffentlicht über die Beobachtung von einigen schwachen Linien im Röntgenspektrum eines seltene Erden enthaltenden Präparats, die einem Element mit der Atomnummer 72 zugeschrieben wurden, von dem angenommen wurde, daß es identisch sei mit einem Element der Familie der seltenen Erden, dessen Vorhandensein in dem genannten Präparat schon vor mehreren Jahren von *Urbain* vermutet worden war. Diese Mitteilung mußte natürlich erst zu Zweifeln betreffend die Einzelheiten der theoretischen Schlüsse Anlaß geben. Eine erneute Untersuchung zeigte jedoch, daß die Annahme, das Element mit der Atomnummer 72 wiese entsprechende chemische Eigenschaften auf wie die seltenen Erden, eine Änderung in der Festigkeit der Elektronenbindung mit der Atomnummer fordern würde, die mit den allgemeinen Forderungen der Quantentheorie unvereinbar scheint. Unter diesen Umständen haben ganz kürzlich Dr. *Coster* und Professor *Hevesy*, die sich beide zurzeit in Kopenhagen aufhalten, die Frage aufgenommen durch eine Prüfung von aus zirkonhaltigen Materialien hergestellten Präparaten durch röntgenspektroskopische Untersuchungen, und ich kann mitteilen, daß die gegenannten Forscher gerade in diesen Tagen das Vorhandensein von bedeutenden Mengen eines Elementes mit der Atomnummer 72 in den untersuchten Mineralen konstatieren konnten, dessen chemische Eigenschaften eine nahe Verwandtschaft zu denen des Zirkons und einen wesentlichen Unterschied von denen der seltenen Erden zeigen[1]).

Ich hoffe, daß es mir gelungen ist, Ihnen durch diesen Bericht einen Überblick über die wichtigsten Resultate zu geben, die in den letzten Jahren auf dem Gebiet der Atomtheorie erzielt wurden, und ich will gerne am Schlusse noch einige Bemerkungen allgemeiner Art hinzufügen betreffend die Gesichtspunkte, von denen aus die gefundenen Resultate beurteilt werden müssen, und namentlich die Frage, inwiefern bei diesen Resultaten von einer Erklärung im gewöhnlichen Sinn des Wortes die Rede sein kann. Unter einer theoretischen Erklärung von Naturerscheinungen wird man wohl im allgemeinen eine Klassifikation eines gewissen Beobachtungsgebietes mit Hilfe von Analogien verstehen, die von anderen Beobachtungsgebieten geholt sind, wo man es vermeintlich mit einfachen Erscheinungen zu tun hat; und das meiste, was man von einer Theorie verlangen kann, ist, daß diese Klassifikation so weit getrieben werden kann, daß sie zu einer Erweiterung des Beobachtungsgebietes durch die Voraussage von neuen Phänomenen beitragen kann. Wenn wir die Atomtheorie betrachten, befinden wir uns in der eigentümlichen Stellung, daß einerseits nicht von einer Erklärung in dem genannten Sinne die Rede sein kann, da es sich ja gerade um Erscheinungen handelt, die der Natur der Sache nach einfacher sind als die irgend eines anderen Beobachtungsgebietes, wo wir immer mit Phänomenen zu tun haben, die durch die Zusammenwirkung einer großen Zahl von Atomen bedingt sind. Wir sind deshalb genötigt, in unseren Forderungen bescheidener zu sein und uns mit Vorstellungen zu begnügen, die formal sind in dem Sinne, daß sie nicht eine Anschaulichkeit von der Art besitzen, die man von den Vorstellungen zu verlangen gewohnt ist, mit denen naturwissenschaftliche Theorien operieren. Nicht am wenigsten mit Rücksicht hierauf habe ich Ihnen einen Eindruck davon zu geben gesucht, daß die Resultate andererseits wenigstens in einem gewissen Grad die Erwartungen erfüllen, die an jede Theorie gestellt werden müssen, indem ich zu zeigen versucht habe, wie die Entwicklung der Atomtheorie dazu beigetragen hat, ausgedehnte Beobachtungsgebiete zu klassifizieren, und durch Voraussagen den Weg für die Vervollständigung dieser Klassifikation gewiesen hat. Doch wird es kaum notwendig sein, zu betonen, in wie hohem Grade die Theorie sich noch in einem Anfangsstadium befindet und wieviele Grundfragen vorhanden sind, die noch ihrer Beantwortung harren.

[1]) *Zusatz nach dem Vortrag*: Betreffend die Resultate der Fortsetzung der Untersuchung von *Coster* und *Hevesy* über das neue Element, für das sie den Namen Hafnium vorgeschlagen haben, sei auf die Note dieser Verfasser in Die Naturwissenschaften, 23. Februar 1923, verwiesen.

Herausgeber und verantwortlicher Schriftleiter: Dr.-Ing. e. h. *Dr. Arnold Berliner*, Berlin W 9.
Verlag von Julius Springer in Berlin W 9. — Druck von H. S. Hermann & Co. in Berlin SW 19.

Die **Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte** hat beschlossen, daß die Erträgnisse der **Stiftungen der Gesellschaft** in Höhe von zusammen etwa M. 30000.— auch im laufenden Jahr vergeben werden sollen, daß aber zu dieser Summe aus den Überschüssen der Hundertjahrfeier M. 200000.—, wenn nötig auch noch etwas mehr, hinzugefügt werden.

Die Fachgenossen, insbesondere jüngere und solche, die an schlecht dotierten Instituten arbeiten, werden ersucht, ihre begründeten Gesuche in 4 Exemplaren bis 30. Juni ac. an den Unterzeichneten gelangen zu lassen.

***Geschäftsführung der Gesellschaft***

*gez.: B. Rassow.*

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN W9

Soeben erschien:

# Seriengesetze der Linienspektren

Gesammelt von **F. Paschen** und **R. Götze**

(IV, 154 Seiten, Format 16×24 cm)

Gebunden GZ. 11; Schw. Fr. 14.—

Die in letzter Zeit gesteigerte und schon lange nicht mehr zu befriedigende Nachfrage nach der Dissertation von B. Dunz, Tübingen 1911, hat den Verfasser veranlaßt, die Seriensammlung von Dunz zu vervollständigen und umzuarbeiten. An der Zusammenstellung ist außer F. Frommel (Tübinger handschriftliche Dissertation 1921) besonders R. Götze beteiligt. Die Vervollständigung bezieht sich hauptsächlich auf die seit 1911 bekanntgewordenen Gesetzmäßigkeiten, die Umarbeitung auf eine bessere Anpassung an heutige theoretische Gesichtspunkte. Das Beobachtungsmaterial ist meistens noch das frühere (Wellenlängen nach Rowlands Einheiten). Den Tabellen geht eine Einleitung voran, die einiges aus der praktischen Serienforschung zusammenstellt, das, was dem Verfasser als ihre elementarste Grundlage erscheint.

Inhaltsverzeichnis. **Einleitung** (Paschen): I. Allgemeine Serienanordnung. II. Differenzierung der Terme. III. Wie findet man eine Serie und ihre Grenze? IV. Die Quantenbeziehungen der Spektralgesetze. — **Die Serienspektren:** Serienformel des Wasserstoffes und des ionisierten Heliums / Wasserstoff / Helium, Funkenspektrum / Helium, Bogenspektrum / Neon / Argon Lithium / Natrium / Kalium / Rubidium / Caesium / Kupfer / Silber / Beryllium / Kalzium / Strontium Barium / Radium / Magnesium / Zink / Cadmium / Quecksilber / Kohlenstoff, Bor. / Aluminium Skandium / Yttrium / Lanthan / Neoytterbium / Gallium / Indium / Thallium / Silizium / Sauerstoff Schwefel / Selen / Mangan / Zusammenstellung der s-Terme der Bogenspektra / Tabelle der Differenz. ms-(m+1)s der Bogenspektra / Tabelle der Terme mp der Bogenspektra / Tabelle der Differenz. mp-(m+1)p der Bogenspektra / Tabelle der Terme md der Bogenspektra / Tabelle der Differenz. md-(m+1)d der Bogenspektra / Werte $109737{,}1/(m+a)^2$ und der Differenzen / Tabelle der Terme mf der Bogenspektra / Die experimentell festgelegten Zeemantypen der Serienlinien.

*Die Grundzahl (GZ.) entspricht dem ungefähren Vorkriegspreis und ergibt, mit dem jeweiligen Entwertungsfaktor (Umrechnungsschlüssel) vervielfacht, den Verkaufspreis. Über den zurzeit geltenden Umrechnungsschlüssel geben alle Buchhandlungen sowie der Verlag bereitwilligst Auskunft.*

Verlag von JULIUS SPRINGER in Berlin W 9

# Der Aufbau der Materie.

Drei Aufsätze
über moderne Atomistik und Elektronentheorie.

Von
**Max Born.**

Zweite, verbesserte Auflage.

Mit 37 Textabbildungen. (VI, 86 S.) 1922. G. Z. 2; Schw. Fr. 2,90.

# Valenzkräfte und Röntgenspektren.

Zwei Aufsätze über das Elektronengebäude des Atoms.

Von
Dr. **W. Kossel.**
o. Professor an der Universität Kiel.

Mit 11 Abbildungen. (IV, 70 S.) 1921. G. Z. 2,3; Schw. Fr. 2,30.

# Das Wesen des Lichts.

Vortrag, gehalten in der Hauptversammlung der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft am 28. Oktober 1919.

Von
Dr. **Max Planck.**
Professor der theoretischen Physik an der Universität Berlin.

Zweite, unveränderte Auflage.

(22 S.) 1920. GZ. 0,5; Schw. Fr. 0,80.

# Fluorescenz und Phosphorescenz
## im Lichte der neueren Atomtheorie.

Von
**Peter Pringsheim.**

Zweite, verbesserte Auflage.

Mit 33 Abbildungen. (VIII, 228 S.) 1923.
GZ. 8,5; Schw. Fr. 8,50.

*Die Grundzahlen (G.Z.) entsprechen den ungefähren Vorkriegspreisen und ergeben mit dem jeweiligen Entwertungsfaktor (Umrechnungsschlüssel) vervielfacht den Verkaufspreis. Über den zurzeit geltenden Umrechnungsschlüssel geben alle Buchhandlungen sowie der Verlag bereitwilligst Auskunft.*

Verlag von Julius Springer in Berlin W 9 — Verantwortlich für den Anzeigenteil Ch. Louis, Berlin W. — Druck von H. S. Hermann & Co., Berlin SW 19, Beuthstraße 6.